



**ISABELA JOÃO
GUEDES GUILHERME**

**Fotodegradação de ácidos fúlvicos provenientes de
uma fábrica de pasta de papel na presença dos iões
cloreto (Cl^-) e nitrato (NO_3^-).**



**ISABELA JOÃO
GUEDES GUILHERME**

**Fotodegradação de ácidos fúlvicos provenientes de
uma fábrica de pasta de papel na presença dos iões
cloreto (Cl^-) e nitrato (NO_3^-).**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Controlo de Qualidade, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Eduarda Bastos Henrique dos Santos, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da e da Doutora Marta Otero Cabero, Investigadora Auxiliar do CESAM-Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, irmã e tia Fina pela amizade incansável e apoio.

o júri

presidente

Prof. Doutor João Oliveira

Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Elsa Ralhosa

Professora auxiliar da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança

Prof. Doutora Eduarda Bastos Henrique dos Santos

Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Às minhas supervisoras, Prof. Doutora B.H. Santos e a Doutora Marta Otero pelo constante apoio, amizade, orientação, disponibilidade, paciência e por terem conseguido reunir todas as condições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço ainda por todos os conhecimentos transmitidos.

À Patrícia Santos, pelo incentivo, amizade, disponibilidade, companheirismo e pelos seus ensinamentos durante a actividade experimental.

À Bruna, Carla, Cristina e Marta, pela amizade e paciência incondicional desde o primeiro dia, e principalmente pelo incentivo e apoio nos momentos mais difíceis.

Ao Pedro Neves, pelas palavras de encorajamento e pelo apoio prestado durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais e irmã pelo seu amor, incentivo e apoio nas horas de desespero. Agradeço a eles também por todos os esforços que fizeram para que esta meta fosse atingida.

palavras-chave

Fotodegradação, MOD, cloretos, nitratos, efluentes Kraft, organoclorados, simulador da luz solar, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de fluorescência molecular.

resumo

A descarga de efluentes da fabricação de pasta de papel Kraft constitui um sério problema ambiental. No presente trabalho estudaram-se as alterações estruturais da matéria orgânica dissolvida num efluente ao longo do tempo de irradiação com o objectivo de contribuir para o conhecimento do impacte destes efluentes nas águas receptoras, sejam estas águas doces ou marinhas.

Com este fim, foram preparadas soluções de ácidos fúlvicos, previamente extraídos do efluente global de uma fábrica de pasta de papel Kraft, as quais foram caracterizadas mediante espectrometria UV-Vis e fluorescência molecular antes e ao longo do tempo de irradiação num simulador solar. O efeito da presença dos iões cloreto (Cl^-) e nitratos (NO_3^-) e o efeito do pH nomeadamente para valores de $\text{pH} \approx 5$ e $\text{pH} \approx 8$, foram considerados.

A caracterização espectroscópica revelou que a irradiação provoca uma diminuição da aromaticidade e do tamanho molecular, assim como uma diminuição da intensidade de fluorescência ao longo do tempo, principalmente daquela associada às estruturas típicas de lenhina. Estas alterações foram menos acentuadas a $\text{pH} \approx 8$ do que a $\text{pH} \approx 5$. Por outro lado, não resultaram afectadas pela presença do NO_3^- , enquanto que a presença de Cl^- provocou uma aparente preservação das estruturas da lenhina, tanto a $\text{pH} \approx 8$ como a $\text{pH} \approx 5$. Em todos os casos, a diminuição da intensidade da fluorescência associada as estruturas típicas de lenhina ao longo do tempo de irradiação ajustou-se satisfatoriamente ao modelo cinético de segunda ordem.

keywords

Photodegradation, MOD, chlorides, nitrates, effluents Kraft, organochlorines, simulated sunlight, UV-Vis spectroscopy, fluorescence molecular.

abstract

The discharge of effluents from the production of Kraft pulp constitutes a serious environmental problem. In the present work, the dissolved organic matter structural changes along irradiation time were studied with the aim of contributing to the knowledge about these effluents impact on the receptor waters, being these fresh or marine waters.

With this aim, solutions of fulvic acids previously extracted from a global effluent of a Kraft pulp mill were prepared and characterized by UV-Vis and molecular fluorescence spectrometry before and along irradiation in a sun simulator. The effect of the presence of the chloride (Cl^-) and nitrate (NO_3^-) ions, and the effect of pH, namely for $\text{pH} \approx 5$ e $\text{pH} \approx 8$, were considered.

The spectrometric characterization revealed that irradiation causes a decrease of the aromaticity and molecular size, as well as a decrease of the fluorescence intensity along time, especially of fluorescence related to lignin typical structures. These changes were less accentuated at $\text{pH} \approx 8$ than at $\text{pH} \approx 5$. On the other hand, these changes were not affected by the presence of NO_3^- , while the presence of Cl^- caused an apparent preservation of the lignin typical structures, both at $\text{pH} \approx 8$ and at $\text{pH} \approx 5$. In all cases, the decrease of fluorescence intensity associated to lignin typical structures was satisfactorily adjusted to a second order kinetic model.

Índice

Índice de Tabelas	IV
Índice de Figuras	V
1. OBJECTIVO	1
2. INTRODUÇÃO	5
2.1 - Processo sulfato (Kraft) de produção de pasta de papel	7
2.2 - Efluentes provenientes de fábricas de pasta de papel e problemas ambientais associados à sua descarga	11
2.2.1 - Características dos efluentes provenientes de fábricas de pasta de papel	11
2.2.1.2 - Fracção de elevado peso molecular	12
2.2.2 - Problemas ambientais associados à descarga dos efluentes provenientes de fábricas de pasta de papel	13
2.3 – Fotodegradação da matéria orgânica dos efluentes da fábrica de pasta de papel Kraft	15
2.4 – Cinética de fotodegradação	22
2.5 – Efeito da presença de iões	26
2.6 – Efeito do pH.....	30
2.7 - Referências.....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 – Degradação fotoquímica dos ácidos fúlvicos extraídos de um efluente de uma fábrica de pasta de papel Kraft na presença de iões cloreto Cl^- e nitrato NO_3^-	41
3.1.1 – Ácidos fúlvicos.....	41
3.1.2 – Preparação das soluções de ácidos fúlvicos e iões	41
3.1.3 – Irradiação das soluções.....	42
3.2 - Caracterização Espectroscópica.....	43
3.2.1 – Espectroscopia de ultravioleta visível (UV-Vis).....	43
3.2.2 – Espectroscopia de Fluorescência Molecular	43
3.3 - Aplicação de modelos cinéticos de fotodegradação	44

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 – Efeito da radiação	47
4.1.1 – Ácidos Fúlvicos	47
4.1.1.1 – Variação do pH de ácidos fúlvicos associada a irradiação	47
4.1.1.2 - Espectroscopia de UV-Vis	48
4.1.1.3 – Espectroscopia de Fluorescência Molecular	50
4.1.1.4 – Estudo cinético	54
4.2- Efeito da presença de iões na fotodegradação de ácidos fúlvicos em meio aquático	60
4.2.1 – Efeito dos cloreto na fotodegradação dos ácidos fúlvicos	60
4.2.1.1 – Variação do pH de ácidos fúlvicos com cloreto associada a irradiação	60
4.2.1.2 – Espectroscopia de UV-Vis.....	61
4.2.1.3 – Espectroscopia de Fluorescência Molecular	62
4.2.1.4 – Estudo cinético	66
4.2.2- Efeito do nitrato na fotodegradação dos ácidos fúlvicos	69
4.2.2.1- Variação do pH das soluções de ácidos fúlvicos com nitrato associada à irradiação	69
4.2.2.2 – Espectroscopia UV-Vis.....	70
4.2.2.3 – Espectroscopia de Fluorescência Molecular	71
4.2.2.4 – Estudo cinético	73
4.3 – Efeito do pH.....	76
4.3.1 – Efeito de pH na fotodegradação dos ácidos fúlvicos	77
4.3.1.1 – Variação do pH da solução de ácidos fúlvicos associada à irradiação...	77
4.3.1.2 – Espectroscopia de UV-Vis.....	78
4.3.1.3 – Espectroscopia de Fluorescência Molecular	80
4.3.1.4 – Estudo cinético	82
4.4 – Efeito do pH na presença dos iões.....	85
4.4.1 – Efeito do pH na presença de cloreto	85

4.4.1.1 – Variação do pH de ácidos fúlvicos associada à irradiação na presença de cloreto.....	85
4.4.1.2 - Espectroscopia de UV-Vis	86
4.4.1.3 – Espectroscopia Fluorescência Molecular.....	87
4.4.1.4 – Estudo cinético.....	89
4.4.2 – Efeito do pH na presença de nitrato.....	92
4.4.2.1 – Variação do pH de ácidos fúlvicos associada à irradiação na presença de nitrato	92
4.4.2.2- Espectroscopia de UV-Vis	93
4.4.2.3 – Espectroscopia de Fluorescência Molecular.....	94
4.4.2.4 – Estudo cinético.....	97
4.5. Referências.....	101

Índice de Tabelas

Tabela 4. 1 - Valores de pH das soluções irradiadas ao longo do tempo.	47
Tabela 4. 2 - Valores de pH das soluções irradiadas ao longo do tempo.	60
Tabela 4. 3 - Valores dos declives do ajuste do modelo cinético de segunda ordem (K_2 * I_0) e os coeficientes de correlação (R) dos ajustes cinéticos das soluções de ácidos fúlvicos com ausência ou presença de cloreto.	67
Tabela 4. 4 - Valores de pH das soluções irradiadas ao longo do tempo.	69
Tabela 4. 5 - Valores dos declives do ajuste do modelo cinético de segunda ordem (K_2 * I_0) e os coeficientes de correlação (R) dos ajustes cinéticos das soluções de ácidos fúlvicos com ausência ou presença de nitrato.	74
Tabela 4. 6 - Valores de pH das soluções de ácidos fúlvicos irradiadas ao longo do tempo	77
Tabela 4. 7 - Valores dos declives do ajuste do modelo cinético de segunda ordem (K_2 * I_0) e os coeficientes de correlação (R) dos ajustes cinéticos das soluções de ácidos fúlvicos.	83
Tabela 4. 8 - Valores de pH das soluções com cloretos irradiadas ao longo do tempo. ...	85
Tabela 4. 9 - - Valores dos declives do ajuste do modelo cinético de segunda ordem (K_2 * I_0) e os coeficientes de correlação (R) dos ajustes cinéticos das soluções de ácidos fúlvicos na presença de cloreto, com ajuste de pH=8.	90
Tabela 4. 10 - Valores de pH das soluções com nitrato irradiadas ao longo do tempo. ...	92
Tabela 4. 11 - - Valores dos declives do ajuste do modelo cinético de segunda ordem (K_2 * I_0) e os coeficientes de correlação (R) dos ajustes cinéticos das soluções de ácidos fúlvicos na presença de nitrato a pH=8.	98

Índice de Figuras

Figura 1.1– Esquema geral do processamento Kraft de pasta de papel.....	8
Figura 1.2– Exemplos de compostos organoclorados presentes nos efluentes das fábricas de papel	14
Figura 4.1- Espectros de UV-Vis (270-600nm) das soluções de ácidos fúlvicos iniciais e das mesmas soluções.....	44
Figura 4.2- Razão E2/E3 para as soluções de ácidos fúlvicos antes e após a irradiação solar.	45
Figura 4.3 - Espectros de fluorescência molecular das soluções de ácidos fúlvicos inicial e após a irradiação	46
Figura 4.4 - I280/I340 nas soluções de ácidos fúlvicos após irradiação.....	48
Figura 4.5 A e B- Resultados experimentais referentes a banda $\lambda_{excitação}=280$ nm ajustados aos modelos cinéticos teóricos de primeira (A) e segunda ordem (B)	49
Figura 4.5 C- Intensidade da banda $\lambda_{excitação}=280$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de primeira e segunda ordem ao longo do tempo.....	50
Figura 4.6 A e B- Resultados experimentais referentes a banda $\lambda_{excitação}=320$ nm ajustados aos modelos cinéticos teóricos de primeira (B) e segunda ordem (C).....	51
Figura 4.6 C- Intensidade da banda $\lambda_{excitação}=320$ nm ao longo do tempo de irradiação com os ajustes cinéticos de primeira e segunda ordem	52
Figura 4.7 A e B – Resultados experimentais referentes a banda $\lambda_{excitação}=360$ nm ajustados aos modelos cinéticos teóricos de primeira (A) e segunda ordem (B).....	53
Figura 4.7 C- Intensidade da banda $\lambda_{excitação}=360$ nm ao longo do tempo de irradiação com os ajustes cinéticos de primeira e segunda ordem	54
Figura 4.8– Espectros de UV-Vis (270-600nm) das soluções iniciais de ácidos fúlvicos com cloretos e das mesmas soluções após irradiação.....	56
Figura 4.9– Razão E2/E3 para as soluções de ácidos fúlvicos com cloretos e ácidos fúlvicos isolados antes e após a irradiação solar	57
Figura 4.10 – Espectros de fluorescência molecular das soluções de ácidos fúlvicos com cloretos, antes e após a irradiação	58
Figura 4.11–I280/I340 nas soluções de ácidos fúlvicos com e sem cloretos após irradiação .	60

Figura 4.12- Intensidade da banda λ excitação=280 nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo.....	61
Figura 4.13- Intensidade da banda λ excitação=320 nm ao longo do tempo de irradiação com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo	63
Figura 4.14- Intensidade da banda λ excitação=360 nm ao longo do tempo de irradiação com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo	63
Figura 4.15– Espectros de UV-Vis (270-600nm) das soluções de ácidos fúlvicos com nitratos iniciais e das mesmas soluções após irradiação.....	65
Figura 4.16– Razão E2/E3 para as soluções de ácidos fúlvicos com nitratos e ácidos fúlvicos isolados antes e após a irradiação solar	66
Figura 4.17– Espectros de fluorescência molecular das soluções de ácidos fúlvicos com nitratos, antes e após a irradiação	67
Figura 4.18–I280/I340 nas soluções de ácidos fúlvicos com e sem nitratos após irradiação..	68
Figura 4.19– Intensidade da banda λ excitação=280 nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo.....	69
Figura 4.20– Intensidade da banda λ excitação=320 nm ao longo do tempo de irradiação com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo	70
Figura 4.21– Intensidade da banda λ excitação=360 nm ao longo do tempo de irradiação com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo	71
Figura 4.22– Espectros de UV-Vis (270-600nm) das soluções iniciais de ácidos fúlvicos com ajuste de pH \approx 8 e das mesmas soluções após irradiação	73
Figura 4.23 – Razão E2/E3 para as soluções de ácidos fúlvicos, com e sem ajuste do pH inicial, antes e após irradiação solar.....	74
Figura 4.24– Espectros de fluorescência molecular das soluções de ácidos fúlvicos ajustados a pH \approx 8com e após a irradiação	75
Figura 4.25 –I280/I340 nas soluções de ácidos fúlvicos com e sem ajuste de pH após irradiação.....	76
Figura 4.26 – Intensidade da banda λ excitação=280 nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem	77
Figura 4.27 – Intensidade da banda λ excitação=320 nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem	79

Figura 4.28 – Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem	79
Figura 4.29– Espectros de UV-Vis (270-600nm) das soluções de ácidos fúlvicos com cloretos com ajustadas com $\text{pH} \approx 8$ antes e após irradiação	81
Figura 4.30– Razão E2/E3 para as soluções de ácidos fúlvicos com cloretos com a $\text{pH} \approx 5$ e a $\text{pH} \approx 8$, antes e após a irradiação solar	82
Figura 4.31 – Espectros de fluorescência molecular das soluções de ácidos fúlvicos a $\text{pH} \approx 8$ na presença de cloretos antes e após irradiação	83
Figura 4.32–I280/I340 nas soluções de ácidos fúlvicos com cloretos com e sem ajuste de pH após irradiação	84
Figura 4.33 – Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem	85
Figura 4.34– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem	86
Figura 4.35 – Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem	87
Figura 4.36 – Espectros de UV-Vis (270-600nm) das soluções de ácidos fúlvicos com nitrato com ajuste de pH iniciais e das mesmas soluções após irradiação.....	89
Figura 4.37 – Razão E2/E3 para as soluções de ácidos fúlvicos com nitratos a $\text{pH}=5$ e a $\text{pH}=8$ antes e após a irradiação solar	90
Figura 4.38 – Espectros de fluorescência molecular das soluções de ácidos fúlvicos com nitratos e a $\text{pH}=8$, antes e após irradiação.....	91
Figura 4.39–I280/I340 nas soluções de ácidos fúlvicos com nitratos a $\text{pH}=5$ e a $\text{pH}=8$, antes e após irradiação	92
Figura 4.40– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo.....	93
Figura 4.41– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo.....	94
Figura 4.42– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo.....	95

1. OBJETIVO

A produção de pasta de papel é uma importante actividade industrial, tanto ao nível mundial como nacional. A este tipo de indústria, além do elevado consumo de matéria-prima (madeira) e energia, está associado um grande consumo de águas, assim como a geração dum grande volume de resíduos líquidos (até 60 m³/ton papel produzido). Os efluentes destas indústrias são altamente poluentes, devido, especialmente, à sua extremamente elevada carência química de oxigénio (CQO), sua toxicidade e sua cor. A descarga destes efluentes pode afectar de maneira muito importante a composição da matéria orgânica dissolvida (Dissolved Organic Matter - DOM) das águas receptoras, pelo que é preciso um tratamento prévio. O tratamento biológico, na maior parte dos casos, mediante lamas activadas, é o mais comumente aplicado a este tipo de efluentes. Mesmo após tratamento, grande parte da matéria orgânica de elevado peso molecular permanece nos efluentes da fabricação de pasta de papel Kraf, sendo esta fracção a principal fonte de AOX (compostos orgânicos halogenados adsorvíveis, do inglês adsorbable organic halogens), cor e CQO nestes efluentes.

Os efluentes da fabricação de pasta de papel, quando lançados nas águas naturais, estão expostos, entre outras coisas, à luz solar, que pode provocar alterações que afectem o impacto destes efluentes no meio. Apesar de existirem diversos estudos acerca dos efeitos da luz sobre a matéria orgânica dissolvida em águas naturais, há muito pouca informação sobre os efeitos na matéria orgânica dissolvida dos efluentes da produção de pasta de papel. Neste contexto, o presente trabalho pretende contribuir para o esclarecimento das consequências da irradiação sobre a matéria orgânica dissolvida nos efluentes da fabricação de pasta de papel Kraft.

Mediante espectrometria UV-Vis e de fluorescência molecular foram estudadas as alterações associadas à irradiação de ácidos fúlvicos previamente extraídos do efluente global de uma fábrica de pasta Kraft, após tratamento biológico. Os principais objectivos deste trabalho de mestrado foram:

- 1 - Em primeiro lugar, comprovar se a irradiação provoca a degradação das estruturas típicas dos ácidos fúlvicos extraídos. E, em caso positivo, determinar a cinética do processo de fotodegradação ao longo do tempo de irradiação.

2- Em segundo lugar, uma vez que o efluente do qual foram extraídos os ácidos fúlvicos é, actualmente, descarregado no mar, e não em água doce, como era antigamente:

2.1- Estudar o efeito da presença de iões, nomeadamente Cl^- e NO_3^- , na fotodegradação dos ácidos fúlvicos extraídos.

2.2- Estudar o efeito do pH, que é básico ($\text{pH} \approx 8$) em águas marinhas, na fotodegradação dos ácidos fúlvicos extraídos.

2. INTRODUÇÃO

2.1 - Processo sulfato (Kraft) de produção de pasta de papel

As fibras da madeira são o constituinte principal da matéria-prima utilizada para a produção de pasta, sendo compostas fundamentalmente por celulose, que constitui 40 a 50% do peso seco das madeiras usadas como fontes de fibras. São ainda importantes componentes do material fibroso, as hemiceluloses e a lenhina.

O objectivo do processo de produção de pasta consiste na separação das fibras da madeira. Os métodos químicos de produção de pasta utilizam produtos que despolimerizam e removem a lenhina e hidratos de carbono cimentantes das fibras, o que facilita a libertação de fibras mais purificadas, intactas e longas que originam uma pasta de papel com elevada resistência.

A produção química de pasta de papel baseia-se em dois processos: o sulfito e o sulfato (Kraft) (Sjöström, 1993; Carvalho, 2005). No entanto, o processo químico sulfato (Kraft) é considerado como sendo o processo dominante e o mais utilizado na produção da pasta de papel, uma vez que possui características mais vantajosas em relação ao processo sulfito. No processo Kraft pode-se utilizar qualquer tipo de madeira e são toleradas elevadas quantidades de extractáveis, designação de uma classe heterogénea de compostos presentes nas madeiras e que são solúveis em solventes orgânicos. Além disso, o processo Kraft requer tempos de cozimento curtos e é um método químico de fabrico de pastas de papel que se processa em circuito parcialmente fechado, apresentando a possibilidade de recuperar produtos químicos inorgânicos e o aproveitamento da matéria orgânica rejeitada, para a produção de vapor e energia, minimizando assim as descargas para o exterior. Adicionalmente, origina ainda uma pasta com excelentes propriedades de resistência. Este processo possui também desvantagens em relação ao sulfito sobretudo no que diz respeito ao odor libertado, à cor escura da pasta não branqueada, ao menor rendimento de produção e finalmente aos elevados custos associados à instalação de uma unidade fabril (Fengel, e Wegener, 1983; Mccubbin, 1983).

A figura 1 mostra o esquema geral de produção através do processo Kraft. Este esquema é bastante uniforme, mas em cada caso podem variar os equipamentos utilizados e as condições de cozimento.

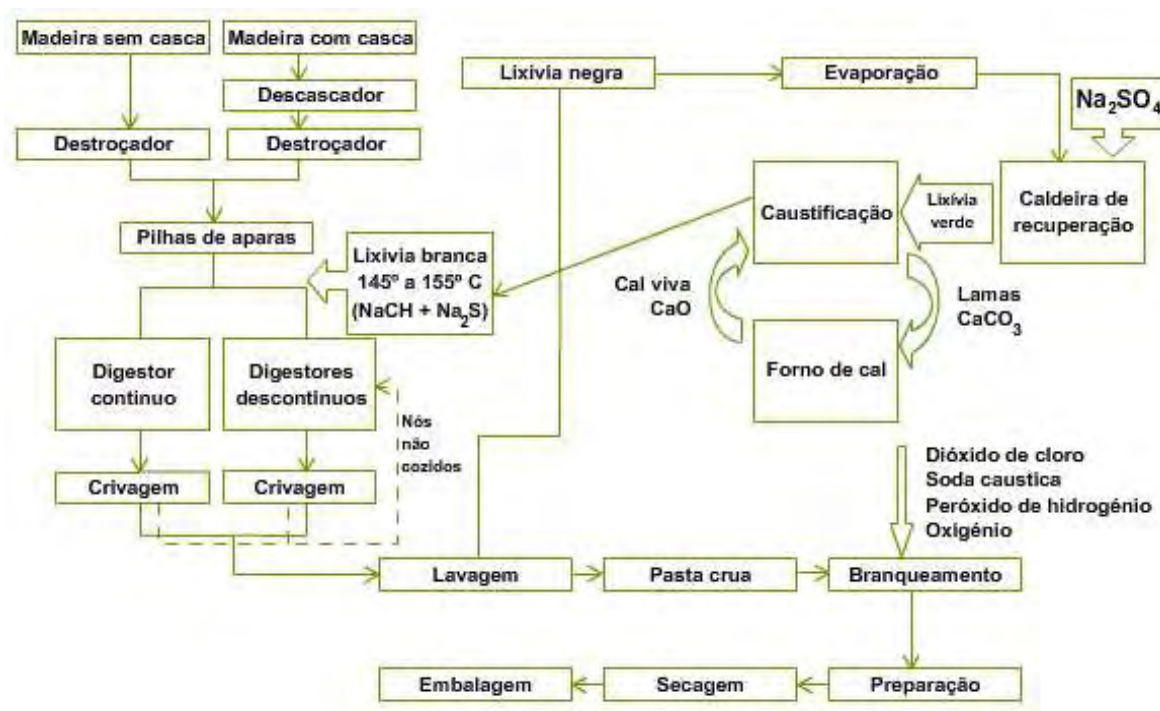


Figura 1.1– Esquema geral do processamento Kraft de pasta de papel.

O processo de fabrico inicia-se com a preparação das madeiras. Nesta etapa a casca dos troncos de madeira é retirada e a madeira é submetida à acção de um destroçador, sendo transformada em aparas. Em seguida estas aparas passam por um processo de crivagem, em que se seleccionam as aparas a utilizar em função das suas dimensões.

Após a selecção das aparas dá-se início ao processo de produção de pasta crua, em que a madeira em aparas é sujeita a um tratamento com uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na₂S), denominada por licor branco, à temperatura máxima de 160-180°C durante 1-3 horas (McCubbin, 1983; Pereira, 2000). Durante o processo de cozimento kraft os constituintes não celulósicos da madeira, como a lenhina, são degradados e solubilizados, obtendo-se a separação das fibras de celulose. O hidróxido de sódio reage com a lenhina para separar as fibras e o sulfureto de sódio protege as moléculas de hemicelulose, favorecendo a reacção de deslenhificação (Sjöström, 1993).

Como produtos do processo de cozimento, obtêm-se uma pasta designada por pasta crua, bem como uma solução incluindo os subprodutos da deslenhificação (licor negro). O

licor negro é essencialmente uma mistura complexa de componentes orgânicos e inorgânicos. São compostos constituídos principalmente por componentes fenólicos, lenhina, hidroxiácidos alifáticos resultantes da degradação alcalina dos polissacarídeos e, também, em menor escala, de extractáveis da madeira ou de compostos resultantes da sua degradação alcalina ou hidrólises sendo por fim removido através de uma lavagem em contra corrente.

Depois da operação de lavagem, a pasta apresenta uma cor acastanhada, devido à lenhina residual ainda presente. É então efectuado o processo de branqueamento, que consiste em remover ou descolorar a lenhina residual, obtendo-se a pasta branqueada como produto final. O branqueamento é uma operação oxidativa, em que a pasta é tratada com agentes oxidantes, havendo alternância entre os estágios de reacção química oxidante e os estágios de dissolução alcalina. No final de cada um dos estágios procede-se à lavagem para permitir a extracção dos compostos sucessivamente solubilizados. A sequência de estágios no branqueamento é definida por duas fases. As fases que representam o processo de oxidação usam como reagente o dióxido de cloro (ClO_2) que oxida, solubiliza e descolora a lenhina, sem degradar a celulose. As fases de extracção são realizadas recorrendo-se à aplicação dos seguintes reagentes: NaOH , O_2 e H_2O_2 . O NaOH é utilizado na primeira extracção alcalina para dissolver as clorolenhinas e outras matérias coradas. O O_2 é utilizado para oxidar e solubilizar a lenhina, conduzindo a uma diminuição do consumo do dióxido de cloro nas fases seguintes.

O H_2O_2 permite eliminar alguns grupos cromóforos que concedem cor à pasta, permitindo um branqueamento mais eficaz (Kocurek, 1983; Mimms, 1993; Boroski et al., 2008).

Finalmente a pasta branqueada é conduzida aos locais de armazenamento e de seguida é submetida a um processo de secagem, obtendo-se um produto acabado para a expedição.

Durante muitos anos, a maioria das indústrias do ramo utilizavam o cloro elementar como reagente de branqueamento, o que contribuiu para o enriquecimento das águas receptoras deste tipo de efluentes com compostos orgânicos clorados muito persistentes.

Sendo assim, o método descrito anteriormente com ClO_2 , tem sido o mais utilizado no processo de branqueamento pela maioria das indústrias de pasta de papel.

2.2 - Efluentes provenientes de fábricas de pasta de papel e problemas ambientais associados à sua descarga

A caracterização química dos efluentes de fábricas de pasta de papel é fundamental para compreender e prever as alterações ao nível das propriedades da matéria orgânica dissolvida das águas receptoras. No entanto, a caracterização química destes efluentes é um processo difícil e demorado. Estes efluentes contêm misturas muito complexas de compostos diferentes e além disso pequenas alterações em qualquer uma das várias etapas do processo de fabrico podem originar novos compostos responsáveis pela toxicidade dos efluentes de pasta de papel Kraft. Dado o impacto ambiental que pode advir destas alterações e da descarga destes efluentes em águas receptoras, os problemas ambientais associados à sua descarga devem ser igualmente estudados.

2.2.1 - Características dos efluentes provenientes de fábricas de pasta de papel

Devido à complexidade dos compostos que constituem os efluentes de fábricas de pasta de papel é necessário fazer uma caracterização adequada para poder avaliar os possíveis riscos derivados da descarga destes efluentes nas águas receptoras.

Normalmente os parâmetros utilizados para efectuar a caracterização dos efluentes são a carência química de oxigénio (CQO), a carência bioquímica de oxigénio (CBO), os sólidos suspensos totais (SST), a cor e a toxicidade. Os compostos orgânicos clorados dos efluentes, provenientes do processo de branqueamento da pasta, também são considerados como um factor para a caracterização dos efluentes devido ao facto de provocarem efeitos tóxicos (Barroca, et al., 2001).

Segundo Gremm e Frimmel (2000), a abordagem mais comum para avaliar o conteúdo de compostos orgânicos clorados neste tipo de efluentes é a detecção e quantificação das substâncias individuais, assim como a determinação de parâmetros de grupo, tais como o AOX (compostos orgânicos halogenados adsorvíveis) e o EOX (compostos orgânicos halogenados extractáveis). Os compostos AOX permitem

determinar a quantidade de cloro na amostra que é retida no carbono activado. Nos compostos EOX a amostra aquosa é extraída com um solvente não polar.

2.2.1.1 - Fracção de baixo peso molecular

Apenas uma pequena percentagem do cloro organicamente ligado encontrado no efluente do branqueamento é considerado material de baixo peso molecular (massa molecular relativa, $M_r < 1000$).

Os compostos incluídos na fracção de baixo peso molecular estão associados a toxicidade aguda e a carência bioquímica de oxigénio (CBO) destes efluentes, uma vez que são susceptíveis de atravessar as membranas celulares dos vários organismos aquáticos e de sofrerem metabolização ou bioacumulação. (Kringstad, 1984; Bajpai e Bajpai, 1997; Duarte, 2001; Jokela e Salkinoja-Salonem, 2001).

No entanto, alguns compostos de baixo peso molecular (guaiacol, siringol, vanilina, acetovanilona e guaiacilacetona), são facilmente oxidáveis, são os mais solúveis em água e menos prováveis de se bioacumularem nos tecidos dos organismos vivos.

Normalmente nos processos de branqueamento realizados com cloro é produzido um grande número de compostos organoclorados muitos dos quais são considerados altamente tóxicos, como dioxinas, clorofenóis e clorocatecois (Xie et al., 1986; Odendahl, 1994). Sob o ponto de vista ambiental a componente desta fracção mais preocupante consiste no material aromático policlorado que apresenta um elevado nível de substituição. Entre eles os clorofenóis têm merecido uma especial atenção, porque são considerados muito tóxicos, persistentes e alguns deles carcinogénicos. No entanto, aqueles clorofenóis que possuem baixa substituição não são tão hidrofóbicos nem, por isso, bioacumuláveis.

2.2.1.2 - Fracção de elevado peso molecular

Os compostos organoclorados são constituídos essencialmente por compostos de elevado peso molecular ($M_r > 1000$), derivados da lenhina.

Os compostos organoclorados de elevado peso molecular pouco contribuem para a CBO e para a toxicidade aguda, devido à sua incapacidade de atravessar as membranas celulares mas são os principais responsáveis pela cor do efluente e pela CQO, e pela toxicidade crónica (Nagarathnamma and Bajpai, 1999). A cor, não só é esteticamente inaceitável, como também dificulta a penetração da luz, reduzindo a zona eufótica, e impedindo a realização de alguns processos biológicos essenciais como por exemplo a fotossíntese, o que conduz a perturbações na vida aquática devido a falta de oxigénio. Por outro lado, a fracção de elevado peso molecular pode dar origem a compostos de baixo peso molecular (Bajpai e Bajpai, 1997). Normalmente, para a caracterização da fracção da matéria orgânica de elevado peso molecular dos efluentes da fabricação de pasta de papel é realizado, previamente, o isolamento da matéria orgânica dissolvida. Os procedimentos de isolamento da matéria orgânica dissolvida mais utilizados são os de ultrafiltração e extracção por adsorção em resinas (Duarte, 2001).

Estes processos são os mesmos que os usados para a extracção de substâncias húmicas naturais (Dahlman et al., 1999; Duarte, 2001). A fracção da matéria orgânica de elevado peso molecular isolada dos efluentes de fabricação de pasta de papel Kraft apresenta alguma semelhança com as características da matéria orgânica natural (Dahlman et al., 1993; Dahlman et al., 1999). A maior diferença entre elas, é o maior teor de cloro nas clorolenhinas do que nas substâncias húmicas de origem natural (Kukkonen, 1992).

Os investigadores Santos e Duarte (1998) verificaram que a descarga de efluentes provenientes das fábricas de pasta de papel pode afectar a composição das substâncias húmicas dissolvidas em águas naturais devido aos fragmentos resultantes da degradação da lenhina.

2.2.2 - Problemas ambientais associados à descarga dos efluentes provenientes de fábricas de pasta de papel

Desde muito cedo, os efluentes das indústrias de pasta de papel Kraft, são alvo de estudos científicos por suscitarem problemas ambientais nos locais de descarga (ambientes aquáticos de água doce ou salgada), devido ao facto de os efluentes serem

constituídos por muitas substâncias orgânicas as quais podem alterar muitos dos processos naturais destes ecossistemas.

Uma das questões ambientais colocadas pela descarga dos efluentes da fábrica de pasta de papel Kraft em águas superficiais está relacionada com a cor exibida pelos efluentes, que promovem a redução de transparência das águas. Se a descarga dos efluentes se realizar em locais em que não haja a acção de marés, a redução da transparência da água pode ser suficiente para afectar a realização dos processos biológicos que são essenciais no meio aquático, nomeadamente a produção de fitoplâncton (Kringstad, 1984 Bajpai e Bajpai, 1997).

Outra das questões colocadas tem a ver com problemas de toxicidade. A matéria orgânica dissolvida proveniente destes efluentes é essencialmente derivada das lenhinas.

Normalmente as fábricas de papel utilizam compostos de cloro em muitos dos seus processos de fabrico, como é o caso do processo de branqueamento da pasta, o que implica que muitos dos compostos que constituem a matéria orgânica dissolvida dos efluentes de branqueamento são compostos organoclorados, que irão surgir no efluente final. (Kringstad, 1984; Bajpai e Bajpai, 1997). Estes compostos organoclorados, como dioxinas, clorofenóis e clorocatecois, são considerados altamente tóxicos (Xie et al., 1986; Odendahl, 1994).

A ideia geralmente aceite é que a problemática da toxicidade, e da carência bioquímica de oxigénio (CBO) destes efluentes é atribuída principalmente a compostos organoclorados de baixo peso molecular, pois são susceptíveis de atravessar as membranas celulares dos vários organismos aquáticos e de sofrerem metabolização ou bioacumulação. Relativamente aos compostos de elevado peso molecular são responsáveis, como já foi referido anteriormente, pela cor do efluente e pela carência química de oxigénio (CQO).

Devido a todas estas questões ambientais, as indústrias de pasta de papel têm vindo a evitar a utilização de cloro no processo de branqueamento, sendo este substituído, pelo menos parcialmente, pelo oxigénio, ozono e/ou peróxido de hidrogénio (Fengel, e Wegener, 1983; Bajpai e Bajpai, 1997;).

Embora muitos esforços tenham sido dedicados à substituição do cloro no processo de branqueamento e ao tratamento biológico dos efluentes com o objectivo de minimizar o teor de compostos organoclorados, o impacto dos compostos organoclorados continua a ser bastante preocupante. O tratamento biológico dos efluentes tipicamente é capaz de remover uma grande parte da CBO e AOX de baixo peso molecular, incluindo a maior parte dos fenóis clorados, mas pelo contrário, a maior parte da CQO, cor e AOX associados à fracção de elevado peso molecular resistem ao tratamento biológico (Archibald et al., 1997).

Na figura 2 mostram-se alguns dos compostos organoclorados que podem estar presentes nos efluentes da fabricação de pasta de papel.

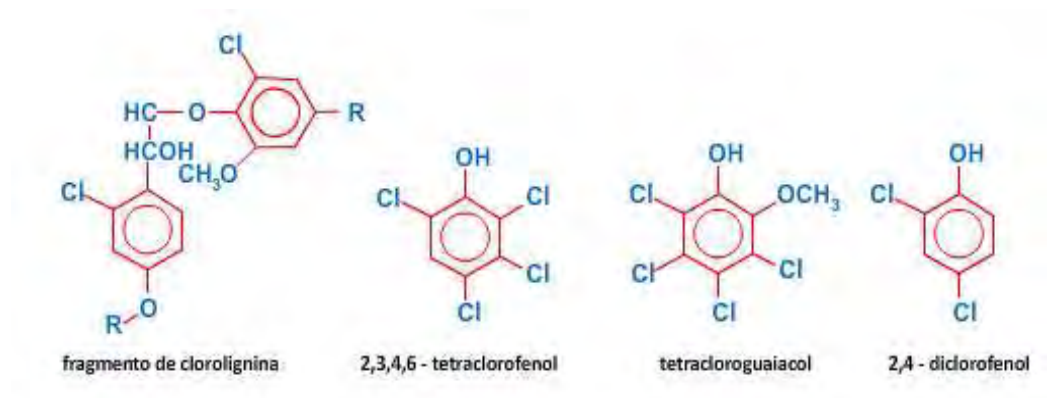


Figura 1. 2— Exemplos de compostos organoclorados presentes nos efluentes das fábricas de papel.

2.3 – Fotodegradação da matéria orgânica dos efluentes da fábrica de pasta de papel Kraft

Como já foi referido, a maior parte da matéria orgânica de elevado peso molecular permanece nos efluentes da fabricação de pasta de papel Kraft após tratamento biológico, sendo esta fracção a principal fonte de AOX, cor e CQO nestes efluentes (Archibald e Roy-Arcand, 1995).

Existem vários estudos realizados sobre fotodegradação de matéria orgânica dissolvida em águas naturais onde se observaram alterações estruturais das substâncias

húmicas isoladas das águas antes e após irradiação das mesmas (Engelhaupt et al., 2003; Osburn et al., 2003; Waiser, e Robarts, 2004; Dalzell, et al., 2009).

Pelo contrário, relativamente ao papel da radiação solar na degradação da matéria orgânica dissolvida nos efluentes provenientes de fábricas de pasta de papel ou em águas por eles contaminadas poucos foram os estudos efectuados (Archibald, e Roy- Arcand, 1995; Archibald et al., 1997; Vähätalo et al., 2002; Carvalho et al., 2008 a; Carvalho et al., 2008b).

Segundo o investigador Vähätalo (2000), em águas naturais, as reacções fotoquímicas e a actividade biológica são os principais agentes com potencial para provocar a decomposição dos compostos responsáveis pela cor (bleaching). Estas reacções podem ser afectadas pela irradiância solar (quantidade de energia por unidade de tempo, por unidade de área irradiada) e pela profundidade. A capacidade de penetração da luz ao longo da coluna da água varia com a profundidade. Ao penetrar na coluna da água, a radiação solar sofre profundas alterações, tanto na sua intensidade como na distribuição espectral, que, portanto, variam com a profundidade. Estas alterações dependem, fundamentalmente, do tipo e da quantidade de substâncias dissolvidas e dos materiais em suspensão na água. Estas substâncias e materiais vão afectar o coeficiente de absorção da luz da coluna de água que determina a profundidade da zona eufótica, na qual pode ter lugar uma dada reacção fotoquímica.

Archibald e Roy-Arcand (1995) efectuaram um estudo onde pretendiam verificar o efeito da luz na remoção da cor e do cloro da fracção de elevado peso molecular de efluentes de branqueamento da pasta de papel. Este trabalho incidiu nos factores que contribuíam para o fotobranqueamento e mineralização do AOX, nomeadamente a presença de oxigénio dissolvido, os comprimentos de onda da luz incidente e a concentração de AOX. Estes investigadores concluíram que quanto maior a concentração de oxigénio dissolvido maior o fotobranqueamento dos cromóforos dos compostos de elevado peso molecular quando irradiados com a luz visível. No entanto, na mineralização do AOX, o oxigénio dissolvido tem o efeito contrário. Os autores verificaram também que o AOX apresenta uma percentagem de degradação semelhante em águas salgadas e em águas doces.

Em 1997 Archibald e seus colaboradores efectuaram um estudo semelhante ao anterior, só que utilizaram os efluentes finais de fábrica de produção de pasta de papel. Controlaram o branqueamento e a mineralização do AOX, não em laboratório com a incidência da luz artificial, mas sim in situ, colocando os efluentes em sacos fechados, permeáveis à luz e a gases, a várias profundidades num lago. Estes investigadores concluíram que a luz solar é o principal factor ambiental na mineralização do AOX, observando-se que os compostos persistem mais tempo nos ambientes com ausência de luz e com temperaturas baixas. Por sua vez a acção microbiana pouco afecta a mineralização do AOX dos efluentes tratados.

Pode ser afirmado que grande parte das reacções fotoquímicas que ocorrem em águas naturais são resultado da absorção da radiação solar por parte matéria orgânica dissolvida (Stumm, e Morgan, 1996; Vähätalo et al., 2002; Brinkmam et al., 2003), que absorve principalmente na gama entre os 300-500 nm (De Hann, 1993 Stumm, W. e Morgan, 1996; Vähätalo et al., 2002). Numa reacção fotoquímica os cromóforos são considerados estruturas intra-moleculares responsáveis pela absorção dos fotões da radiação, iniciando assim uma reacção fotoquímica.

As reacções fotoquímicas que a matéria orgânica dissolvida sofre após incidência da luz solar, particularmente da radiação ultra-violeta (A e B), originam uma diminuição do carbono orgânico dissolvido, uma produção de monóxido de carbono, e alteram as propriedades espectrais de absorvância e de fluorescência (Bertilsson e Tranvik, 2000; Moran 2000), originando também uma diminuição do tamanho molecular (Bertilsson e Tranvik, 2000; Helms et al., 2008; Carvalho et al., 2008a; Carvalho et al., 2008b; Loiselle et al., 2009; Dalzeell et al., 2009).

Carvalho et al., (2008a,b), estudaram o efeito da radiação solar provocado nas propriedades de fluorescência, no tamanho molecular e nas mudanças espectrais dos ácidos fúlvicos extraídos dos efluentes de uma fábrica de pasta de papel Kraft. Estes investigadores verificaram que a radiação solar provoca a diminuição da absorvância e da intensidade de fluorescência das soluções de ácidos fúlvicos, alterações no tamanho molecular dos mesmos e diminuição do pH das soluções de ácidos fúlvicos. Pela análise dos espectros de fluorescência molecular e do UV-Vis obtidos, estes investigadores

concluíram que a luz solar pode chegar a provocar a degradação total das estruturas aromáticas de lenhina, fazendo com que os espectros dos ácidos fúlvicos extraídos dos efluentes da fábrica de pasta de papel, após irradiação, fiquem semelhantes aos das águas naturais a montante da descarga do efluente.

Os processos fotoquímicos podem ocorrer em duas vias de degradação: a primeira, denominada de reacção fotoquímica directa ou primária, ocorre pela absorção directa de fotões por parte de grupos cromóforos das moléculas, as quais sofrem, devido a essa absorção directa, uma alteração química (fragmentação, rearranjo molecular, isomerização, dimerização, hidrólise, oxidação). Na via indirecta, moléculas de uma substância que absorve radiação ficam excitadas e duas coisas podem acontecer: a) as moléculas excitadas transferem a sua energia para as moléculas de interesse fazendo com que estas sofram reacções fotoquímicas secundárias ou indirectas; b) as moléculas excitadas dão origem à formação de radicais ou outras espécies reactivas que reagem com as moléculas de interesse que sofrem reacções fotoquímicas secundárias ou indirectas.

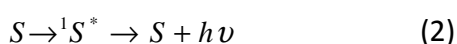
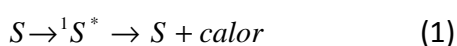
As reacções fotoquímicas indirectas são comuns nas águas naturais e desempenham um papel fundamental pois podem afectar as moléculas que eram resistentes à fotólise directa. No caso das substâncias húmicas, a absorção da luz solar provoca a excitação das moléculas, os estados electronicamente excitados apresentam tempos de vida muito curtos e participam como compostos intermediários reactivos, numa variedade de reacções com substratos orgânicos e inorgânicos presentes nas águas naturais.

Muitas reacções fotoquímicas ocorrem pela via indirecta induzidas por compostos sensibilizadores. Aqueles sensibilizadores que, quando excitados pela luz, se decompõem em radicais livres ou iões capazes de iniciar reacções secundárias, são chamados de fotoiniciadores. Relativamente aos sensibilizadores que, quando excitados pela luz, transferem a sua energia de excitação para outras moléculas em solução são chamados fotossensibilizadores.

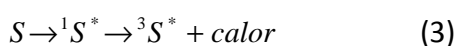
A maioria das moléculas no seu estado fundamental tem um número par de electrões pelo que se encontram num estado singleto, uma vez que os spins dos seus

electrões se encontram emparelhados. Quando a molécula tem dois electrões desemparelhados no estado fundamental, como é o caso do oxigénio elementar (O_2) diz-se que está num estado tripleto.

A molécula quando absorve energia passa para o primeiro estado singleto excitado [$(S_0 - ^1S^*)$], pela transição dum electrão para um nível electrónico mais alto. O excesso de energia potencial que a molécula possui, para voltar ao estado fundamental pode ser libertado de forma não radiativa, por colisão com outras moléculas, sob a forma de calor (1), ou então o excesso de energia pode ser libertado por emissão de luz (fluorescência) (2).



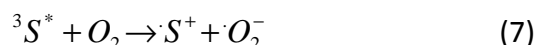
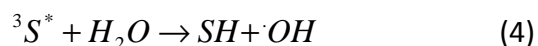
Também pode acontecer que a molécula que se encontra no estado singleto excitado sofra relaxação vibracional e transite depois para o estado tripleto excitado (cruzamento inter-sistemas (3)).



Onde, S e $^1S^*$ e $^3S^*$, são o fotossensibilizador no estado fundamental, no estado singleto excitado e no estado tripleto excitado respectivamente.

Se a molécula passa do estado excitado tripleto para o estado fundamental emitindo radiação, esse é o fenómeno de fosforescência. A fosforescência (3) possui tempos de vida mais longos (na ordem dos milissegundos) do que a fluorescência em que a molécula passa do estado excitado singleto para o fundamental com tempos de vida muito curtos (na ordem dos nanossegundos).

Os fotossensibilizadores são moléculas que após excitação para o estado singleto excitado e conversão inter-sistemas para o estado tripleto, transferem então o seu excesso de energia para a água ou oxigénio dissolvido dando origem à formação de espécies altamente reactivas como o radical hidroxilo ($\cdot HO$) (4), electrões hidratados ($e^- aq$) (5), oxigénio singleto (1O_2) (6), ou ião peróxido (O_2^-) (7) (Aguer e tal., 1999).



Estas novas espécies podem fotooxidar os próprios fotossensibilizadores, como também outros compostos presentes em solução. Portanto, na presença de uma fonte contínua e intensa de radiação UV a fotodegradação da matéria orgânica pode ser bastante rápida e eficiente.

As moléculas que se encontram no estado tripleto excitado podem também transferir a sua energia directamente para outros compostos presentes em solução fazendo com que sofram reacções fotoquímicas indirectas.

O oxigénio, a água e estas espécies reactivas de oxigénio produzidas nas reacções de 4-7 têm sido considerados por muitos autores (Del Vecchio, e Blough, 2002; Brinkman, et al., 2003; Skully et al., 2003; Carvalho, 2005), como sendo de extrema importância nos processos fotoquímicos envolvendo a matéria orgânica natural.

Como se pode verificar pelas reacções 4-7, o oxigénio é um óptimo “quencher” em reacções indirectas que envolvem transferência de energia, uma vez que se encontra na zona eufótica das águas em concentrações relativamente altas. O processo quenching

consiste na transferência de energia em excesso da molécula que absorveu a luz para o oxigénio, fazendo com que a molécula regresse ao seu estado fundamental e que o oxigénio passe ao seu estado singleto excitado (1O_2). Stumm e Morgan (1996) referem que o oxigénio singueleto 1O_2 é um oxidante mais potente do que o oxigénio molecular e pode reagir com as substâncias húmicas provocando a sua oxidação.

Em estudos de fotodegradação observou-se que, na presença de sequestradores de 1O_2 (“scavengers”, substâncias que consomem o 1O_2 em solução), como por exemplo, 2-5-dimetilfurano (DMF) ou o álcool furfurilo, ocorria uma diminuição da fotodegradação da matéria orgânica dissolvida em águas naturais (Stumm e Morgan, 1996).

Como foi referido anteriormente a formação de radicais $\cdot OH$ e sua subsequente reacção com a matéria orgânica é uma das formas naturais de degradação. Os radicais $\cdot OH$ iniciam reacções em cadeia envolvendo as substâncias orgânicas por meio de dois mecanismos diferentes: 1) remoção de hidrogénio e 2) adição de radicais. Os radicais secundários formados durante estas reacções podem novamente reagir com outros compostos (Calvosa et al., 1991).



Desde há muito que se realizam estudos sobre fotodegradação de matéria orgânica, no entanto poucos estudos têm incidido na caracterização da matéria orgânica, a nível de alterações estruturais e alterações de peso molecular, quando irradiada pela luz solar. No entanto, recentemente alguns autores têm direccionado os seus estudos para esta temática (Moran et al., 2000; Winter et al., 2007; Helms et al., 2008; Carvalho et al., 2008a; Carvalho et al., 2008b; Dalzeell et al., 2009).

Como já foi referido anteriormente a radiação solar é capaz de desencadear na matéria orgânica dissolvida múltiplas fotoreacções, capazes de afectar as suas propriedades ópticas, alterando o ambiente químico e biológico dos ecossistemas aquáticos. Duas consequências importantes podem acontecer à matéria orgânica

dissolvida quando irradiada: a fotomineralização do carbono orgânico e o fotobranqueamento (perda de absorção a comprimentos de onda da região visível).

A fotomineralização representa uma fonte de CO₂ para a atmosfera, enquanto que o fotobranqueamento da matéria orgânica dissolvida amplifica a penetração de radiação UV bem como de radiação fotossinteticamente disponível na coluna da água, com uma combinação de efeitos negativos e positivos sobre a fotossíntese, produção bacteriana e processos biológicos (Del Vecchio e Blought, 2002; Osburn e tal., 2009; Loiselle e tal., 2009).

Cerca de 40 a 60% da matéria orgânica são substâncias húmicas e alguns estudos de fotodegradação de substâncias húmicas extraídas das águas naturais mostram que estas substâncias sofrem fotodegradação.

As técnicas de fluorescência e UV-Vis têm sido utilizadas por alguns autores (Moran et al., 2000; Carvalho, 2005; Dalzell et al., 2009;) para estimar as alterações que ocorrem nos estudos de degradação da matéria orgânica dissolvida ao longo do tempo de irradiação. Além destas técnicas, o fraccionamento por ultrafiltração tem sido um processo muito eficaz para avaliar as mudanças do tamanho molecular nos ácidos húmicos devido a fotodegradação (Cheryan, 1998; Carvalho, 2005).

2.4 – Cinética de fotodegradação

Normalmente as velocidades das reacções de degradação fotoquímica dependem de vários factores como a concentração dos reagentes, temperatura, pH, intensidade da radiação ou presença de catalisadores. A velocidade de uma reacção química é o aumento na concentração molar do produto por unidade de tempo ou o decréscimo na concentração molar do reagente por unidade de tempo. As equações de velocidade representam a variação da concentração de uma espécie molecular em relação ao tempo (a velocidade) como uma função matemática da constante de velocidade, especificada por k , e da concentração (C) de cada espécie molecular que participa na reacção. A cinética química é o estudo da velocidade das reacções, de como a velocidade varia em função das diferentes condições e quais os mecanismos de desenvolvimento de uma reacção. Para se definir a ordem e a velocidade de reacção são necessários estudos de

cinética química, que permitem classificar as reacções de ordem zero, primeira, segunda ordem, etc. A ordem duma reacção é igual ao valor do expoente ao qual os reagentes estão elevados na equação da velocidade. Assim, nas reacções de ordem zero a velocidade é independente da concentração, nas de primeira ordem, a velocidade de reacção é proporcional à concentração dum reagente e nas de segunda ordem, a velocidade de reacção é proporcional ao quadrado da concentração dum reagente ou proporcional à concentração de dois reagentes.

Tanto a ordem de uma reacção química como a constante de velocidade devem ser determinadas experimentalmente.

Relativamente à fotodegradação da matéria orgânica dissolvida em águas naturais, normalmente os investigadores que estudam a degradação da DOM sob acção da luz analisam a variação da razão entre valores de absorvância a determinados comprimentos de onda e a variação de declive espectral; avaliam a formação do carbono inorgânico dissolvido (Dissolved Inorganic Matter – DIC) e da intensidade de fluorescência ao longo do tempo de irradiação. No entanto, de um modo geral, não aplicam modelos cinéticos aos resultados. Apenas Grebel et al., (2009) aplicou um modelo cinético de primeira ordem à variação da absorvância com o tempo. Não foram encontrados modelos cinéticos aplicados à variação da intensidade de fluorescência molecular

Neste trabalho tentou-se fazer o estudo de degradação da DOM, proveniente de efluentes da fábrica de pasta de papel isolada e na presença dos iões cloreto e nitrato, aplicando os modelos cinéticos apresentados em seguida aos resultados de variação de intensidade de fluorescência a diferentes comprimentos de onda, ao longo do tempo de irradiação.

Modelo de primeira ordem

Assumindo que a intensidade de fluorescência é proporcional à concentração, o desenvolvimento do modelo de primeira ordem vem descrito da seguinte forma:

A lei da velocidade de primeira ordem é descrita pela equação:

$$\frac{-dI}{dt} = k_1 I \quad (9)$$

onde I é a intensidade de fluorescência. Esta lei de velocidade pode ser rearranjada para:

$$\frac{dI}{I} = -k_1 dt \quad (10)$$

A qual por integração de ambos os membros fornece:

$$\ln I = -k_1 t + \text{constante} \quad (11)$$

$$\ln I = -k_1 t + \ln I_0 \quad (12)$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -k_1 t \quad (13)$$

Onde I é a intensidade de fluorescência; I_0 é a intensidade de fluorescência molecular inicial; k_1 é a constante cinética de primeira ordem e t é o tempo de irradiação.

Modelo de segunda ordem

De acordo com o modelo de segunda ordem a lei da velocidade de segunda ordem será escrita como:

$$\frac{-dI}{dt} = k_2 I^2 \quad (14)$$

Esta equação da lei da velocidade pode ser rearranjada para:

$$\frac{dI}{I^2} = -k_2 dt \quad (15)$$

onde a integração de ambos os membros resulta:

$$\frac{I^{-1}}{(-2+1)} = -k_2 t + \text{constante} \quad (16)$$

ou

$$\frac{1}{I} = k_2 t - \text{constante} \quad (17)$$

Para $t=0$ tem-se que $I = I_0$ e portanto $-\text{constante} = \frac{1}{I_0}$

Logo a equação 17 toma a forma de:

$$\frac{1}{I} = k_2 t + \frac{1}{I_0} \quad (18)$$

Multiplicando ambos os membros da equação anterior por I_0 , obtêm-se:

$$\frac{I_0}{I} = k_2 I_0 t + 1 \quad (19)$$

Onde $K_2 \times I_0$ é a constante cinética de segunda ordem com as unidades h^{-1} .

A determinação da cinética de reacções de degradação fotoquímica é complexa devida ao número de variáveis envolvidos, tais como, os diferentes espectros de distribuição da fonte luminosa, a intensidade, o comprimento de onda da radiação incidentes e as propriedades espectrais das substâncias (Yoshioka e Stella, 2000). Factores como por exemplo o pH, a existência de determinados iões nas soluções, o tempo de irradiação e a quantidade de energia emitida, afectam a cinética de degradação de qualquer composto em estudo.

2.5 – Efeito da presença de iões

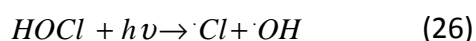
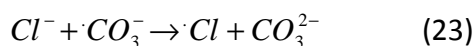
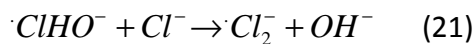
Como já foi referido anteriormente, poucos têm sido os estudos realizados sobre o efeito da luz sobre a matéria orgânica dissolvida, nos efluentes de fábricas de pasta de papel.

Estes efluentes podem ser lançados em lagos, rios e mares. Actualmente os efluentes da fábrica de pasta de papel Kraft envolvidos neste estudo, são lançados no mar, através de um emissário submarino, embora tivessem sido descarregados durante longos anos num estuário (Ria de Aveiro).

A água do mar é uma solução contendo cerca de 70 elementos químicos, no entanto existe a possibilidade de simular a água do mar a pH=8.1, por meio de uma solução em água desionizada, contendo os principais aniões e catiões. Existem várias receitas de água do mar simulada (Campos et al., 2000; Grebel et al., 2009). O ião cloreto é o anião maioritário em água do mar, daí a sua importância neste estudo de fotodegradação.

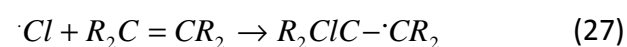
Pelo facto destes efluentes serem descarregados em condições salinas, torna-se interessante estudar como a presença de iões afecta os processos derivados da irradiação da matéria orgânica neles dissolvida. A informação existente na literatura é escassa e refere-se de um modo geral à fotodegradação da matéria orgânica dissolvida natural e não à matéria orgânica proveniente de fábricas de pasta de papel. No entanto, presume-se que a presença de iões na água do mar possa dar origem a alterações na conformação da DOM inicial devido à força iónica das soluções, alterando as suas propriedades ópticas, (Minore et al., 2006; Byrne et al., 2005; Chin e Gschwend, 1991).

Como já foi referido os radicais hidroxilo ($\cdot OH$), são uma das espécies reactivas formadas pela fotólise indirecta no processo de fotodegradação. O radical hidroxilo ($\cdot OH$) é um oxidante extremamente poderoso que ataca a maioria dos compostos orgânicos. Em água do mar há que ter em consideração que os iões halogeneto, nomeadamente os iões Cl^- funcionam como sequestradores dos radicais hidroxilo, formando espécies reactivas de halogéneo radicalares (ex: $\cdot ClOH^-$) ou não radicalares (ex: $HOCl$) como o descrito pelas equações seguintes (Seiss e Niessner, 2001; Baycan, 2007; Grebel et al. 2009):



Como resultado da reacção dada na equação (20), um aumento de concentração de cloreto na solução reduz a concentração de radicais livres hidroxilo. Sendo assim se a reacção dos radicais $\cdot OH$ com a matéria orgânica dissolvida for, uma via importante da fotodegradação desta, espera-se que o processo de fotodegradação seja diminuído na presença de cloreto, uma vez que existe menor número de radicais $\cdot OH$ disponíveis para reagir com a matéria orgânica dissolvida.

Por outro lado a formação de espécies reactivas de cloro, como por exemplo o radical $\cdot Cl$, pode provocar a formação de compostos organoclorados. (AOX) (Seiss et al., 2001; Lião et al., 2001; Baycan et al., 2007). A equação 27 traduz uma reacção possível para a formação de compostos organoclorados.



Este radical vai dar origem a um composto organoclorado (formação de AOX).

Minor e seus colaboradores (2006) realizaram um estudo para determinar se as alterações de salinidade afectavam a fotodegradação da matéria orgânica dissolvida em águas naturais. Estes autores verificaram que as alterações de salinidade afectam os processos de produção de DIC (mineralização) e absorvância da luz UV. Para amostras com valores de salinidade mais altos verificaram uma menor produção de DIC e uma diminuição da sensibilidade da DOM nos processos de fotobranqueamento induzidos pela luz ultravioleta.

Minor et al., (2006) verificaram que após adição de um agente quelante do ferro, a relação entre a fotodegradação e a salinidade desaparecia uma vez que o fotobranqueamento e a produção de DIC a baixas salinidades decrescia. Assim, estes autores atribuíram o efeito da salinidade a efeitos da força iónica na conformação da matéria orgânica e/ou na disponibilidade de metais vestigiais que podem funcionar como catalisadores. Contrariamente a Minor e seus colaboradores (2006), Osburn et al., (2009) e Grebel et al., (2009), obtiveram maior degradação para valores de salinidade mais altos e atribuíram esse efeito à presença do ião cloreto e não à força iónica. Estes estudos foram feitos com matéria orgânica natural, enquanto que o presente trabalho estuda o efeito de cloreto na degradação da matéria orgânica proveniente de um efluente de uma fábrica de pasta de papel.

Outro ião presente em águas naturais que pode afectar a fotodegradação é o ião nitrato.

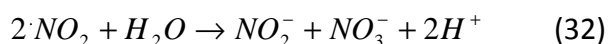
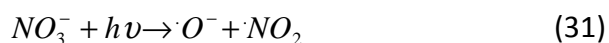
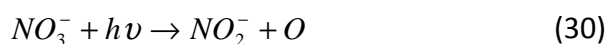
É reconhecido por vários autores (Hamilton, 2002) que a fotólise dos nitritos (23) e nitratos (24) é uma fonte potencial de $\cdot OH$ em águas naturais, capaz de iniciar rapidamente reacções orgânicas.

O nitrito e o nitrato são capazes de produzir $\cdot OH$ mediante a absorção da radiação solar na região UV (A). No entanto, devido a esta capacidade de absorção por

parte do nitrito e devido ao seu elevado rendimento quântico de fotólise, o nitrito pode ser mais importante que o nitrato na produção de $\cdot OH$, mesmo quando está presente em concentrações muito baixas (Minero et al., 2007).



Os autores Neamtu e Frimmel (2006), no estudo que fizeram da fotodegradação do nonilfenol (NP) em águas, verificaram que o ião NO_3^- acelerava a degradação do NP. Segundo estes autores, o aumento da velocidade da degradação fotocatalítica pode ser explicado através da reacção do NP com os radicais $\cdot OH$ gerados durante a fotólise do nitrato, conforme se pode verificar pelas reacções seguintes.



Resultados semelhantes a estes foram encontrados por Dimou et al., (2004), os quais verificaram que o aumento da concentração de NO_3^- induz uma maior velocidade de degradação da matéria orgânica dissolvida em águas naturais ao longo do tempo.

Tanto quanto é do nosso conhecimento não existem estudos sobre o efeito do íão cloreto e nitrato na fotodegradação da matéria orgânica de efluentes de fábricas de pasta de papel. Desta maneira este trabalho vai contribuir para o aprofundamento do conhecimento da influência que estes íões podem ter na fotodegradação desta matéria orgânica e consequentes alterações a nível estrutural e de tamanhos moleculares da mesma.

2.6 – Efeito do pH

O efeito do pH é um dos factores mais importantes nos estudos de degradação, no entanto poucos ou nenhuns estudos se têm direccionado para verificar qual o efeito da variação do pH e da presença de íões (Cl^- e NO_3^-) na fotodegradação da matéria orgânica dissolvida, proveniente dos efluentes de fábricas de pasta de papel.

A influência do pH na fotodegradação de diferentes contaminantes tem sido estudada, fundamentalmente, em processos de fotocatalise. Vários investigadores (Bandara et al., 1997; Dzengel et al., 1999; Zang et al., 2007) referem a existência de uma forte influência do pH, na velocidade de degradação dos compostos orgânicos associada à irradiação e consequentemente, no tempo de irradiação necessário para se obter uma determinada degradação (Cai et al., 2008; He et al., 2009;). Diferentes efeitos de pH têm sido encontrados nos diferentes estudos, tendo sido verificado que a relação de dependência é derivada da influência que o pH exerce nas propriedades do catalisador utilizado e na estrutura química dos compostos orgânicos. Dependendo da natureza dos compostos orgânicos em solução o aumento ou diminuição do pH pode favorecer ou desfavorecer a sua degradação e mineralização.

Existem poucos estudos que avaliem a influência do pH na fotodegradação da matéria orgânica dissolvida nas águas naturais (Bertilsson e Tranvik, 2000; Gennings et al., 2001; Anésio e Graneli, 2003). Estes autores estudaram as transformações fotoquímicas da matéria orgânica dissolvida de águas naturais, após irradiação solar e concluíram que existe maior fotodegradação e maior produção de carbono inorgânico dissolvido com a

diminuição do pH. Resultados semelhantes a estes foram encontrados por Gao e Zeep (1998).

O estudo do efeito do pH na fotodegradação da matéria orgânica proveniente de uma fábrica de pasta de papel, na presença dos iões Cl^- e NO_3^- , torna-se uma mais valia para uma melhor percepção do que acontece a estes efluentes no ambiente.

2.7 - Referências

- Aguer, J.P., Richard, C. e Andreux, F. (1999). Effect of light on humic substances: Production of reactive species. *Analisis*, 27, n° 5.
- Anesio, A. M. e Granéli, W. (2003). Increased photoreactivity of DOC by acidification: Implications for the carbon cycle in humic lakes. *Limnol. Oceanogr.*, 48(2), 2003, 735–744.
- Archibald, F. e Roy-Arcand, L. (1995). Photodegradation of high molecular weight Kraft Bleachery effluent organochlorine and color. *Water Research*, 29: 661-669.
- Archibald, F. e Roy-Arcand, L e Méthot M. (1996). Time, sunlight, and the fate of biotreated kraft mill organochlorines (aox) in nature. *Water Resarch*, 31, 85-94.
- Bajpai, P. e Bajpai, P.K. (1997). Reduction of organochlorine compounds in bleach plant effluents. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 57, 213-252.
- Barroca, M.J.M.C., Seco, M., Fernandes, P.M.M., Ferreira, L.M.G.A. and Castro, J.A.A.M. (2001). Reduction of AOX in the Bleach Plant of a Pulp Mill. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4390-4393.
- Baycan, N., Thomanetz, E. e Sengül, F. (2007). Effect of chloride concentration on the oxidation of EDTA in UV-FSR oxidative system. *Chemistry*, 189, 349–354.
- Bertilsson, Stefan e Tranvik, Lars J. (2000). Photochemical transformation of dissolved organic matter in lakes. *Limnol. Oceanogr.*, 45(4) 753–762.
- Boroski, M., Rodrigues, A. C., Garcia, J. C., Gerola, A. P., Nozaki, J. e Hioka N. (2008). The effect of operational parameters on electrocoagulation–flotation process followed by photocatalysis applied to the decontamination of water effluents from cellulose and paper factories. *Journal of Hazardous Materials* 160, 135 – 141.
- Brinkmann, T., Sartorius, D. and Frimmel, F.H. (2003). Photobleaching of humic rich dissolved organic matter. *Aquat. Sci.* 65, 415-424.
- Breier A. R., Steppe M. e Schapoval E. E. S. (2006). Photodegradation Kinetics of Fexofenadine Hydrochloride Using a LC Method. *Chromatographia*. 64: 725–729.

- Byrne, R.H., Yao, W., Luo, Y.-R. e Wang, B. (2005). The dependence of Fe(III) hydrolysis on ionic strength in NaCl solutions. *Mar. Chem.* 97, 34-48.
- Cai, J.-H., Huang, J.-W., Zhao, P., Zhou, Y.-H., Yu, H.-Ch. e Ji, L.-N. (2008). Photodegradation of 1,5-dihydroxynaphthalene catalyzed by meso-tetra (4-sulfonatophenyl) porphyrin in aerated aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 292, 49–53.
- Campos, M. L. A. M.; van den Berg, C. M. G. (1994). Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldehyde. *Anal. Chim. Acta*, 284, 481-496.
- Campos, M. L. A. M., Mello, L. C., Zanette, D. R., Sierra, M. M. S. e Bendo A. (2000). Construção e otimização de um reator de baixo custo para a fotodegradação da matéria orgânica em águas naturais e sua aplicação no estudo da especiação do cobre por voltametria. *Quím. Nova vol.24 no.2*.
- Carvalho, S. (2005). Propriedades da matéria orgânica macromolecular proveniente de efluentes de fábrica de pasta de papel. Tese de Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- Carvalho, S. I. M Otero., M., Duarte A. C. e Santos E. B.H. (2008a). Spectroscopic changes on fulvic acids from a kraft pulp mill effluent caused by sun irradiation. *Chemosphere* 73, 1845 – 1852.
- Carvalho, S. I. M Otero., M., Duarte A. C. e Santos E. B.H. (2008b). Effects of solar radiation on the fluorescence properties and molecular weight of fulvic acids from pulp mill effluents. *Chemosphere* 71, 1539–1546.
- Cheryan, M. (1998). Ultrafiltration and microfiltration handbook, Technomic Publishing Company, Inc., Pennsylvania.
- Chin, Y.-P. e Gschwend, P.M. (1991). The abundance, distribution and configuration of porewater organic colloids in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1309-1317.
- Coiffard, C.A.C., Coiffard, L.J.M. e De Roeck-Holtzhauer, Y.M.R. (1999). Photodegradation kinetics of acesulfame-K solutions under UV light: effect of pH. *Lebensm Unters Forsch A* 208, 6–9.

- Dahlman, O., Möck, R., Ljungquist, P., Reimann, A., Johansson, C., Borén, H. e Grimvall, A. (1993). Chlorinated structural elements in high molecular weight organic matter from unpolluted waters and bleached Kraft mill effluents. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1616-1620.
- Dahlman, O., Reimann, A., Möck, R., Ljungquist, P., (1996). A method for the detection of chlorinated, etherified lignin structures in high molecular weight materials of industrial and natural origin. In *Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents*, M.R. Servos, K.R. Mun, Kittrick, J.H. Carey and G. Van Der Kraa (ed), St. Lucie Press, Delray Beach, FL.
- Dalzell B.J., Minor E.C. e Mopper K.M. (2009). Photodegradation of estuarine dissolved organic matter: a multi-method assessment of DOM transformation. *Organic Geochemistry* 40, 243–257.
- De Hann, H. (1993). Solar UV-light penetration and photodegradation of humic substance in peaty lake water. *Limnol. Oceanogr.* 38, 1072-1076.
- Del Vecchio, R. e Blough, N.V. (2002). Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in natural waters: kinetics and modelling. *Mar. Chem.* 78, 231-253.
- Dimou, A. D., Sakkas, V. A. e Albanis, T. A. (2004). Trifluralin photolysis in natural waters and under the presence of isolated organic matter and nitrate ions: kinetics and photoproduct analysis. *Chemistry* 163, 473–480.
- Duarte, R. (2001). Fraccionamento de substâncias húmicas provenientes de fabrico de pasta kraft lançados em águas costeiras. Tese de Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- Engelhaupt, E., Bianchi, T.S., Wetzel, R.G. e Tarr, M.A. (2003). Photochemical transformation and bacterial utilization of high – molecular – weight dissolved organic carbon in a Southern Louisiana tidal stream (Bayou Trepagnien). *Biogeochemistry* 62, 39-58.
- Fengel, D. e Wegener, G. (1983). *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, Germany.

- Gao, H. e Zeep, R. G. (1998). Factors influencing photoreactions of dissolved organic matter in a coastal of the Southeastern United States. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2940-2946.
- Gennings, C., Molot, L. A. e Dillon P. J. (2001). Enhanced photochemical loss of organic carbon in acidic waters. *Biogeochemistry* 52: 339–354.
- Grebel, J. E., Pignatello, J. J., Song, W., Cooper, W. J. e Mitch, W. A. (2009). Impact of halides on the photobleaching of dissolved organic matter. *Marine Chemistry* 115, 134–144.
- Gremm, J.Th. e Frimmel, F. H. (2000). Characterization of AOX by Fractionation Analysis and Size-exclusion Chromatography. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 28, 202-211.
- He, H.Y., Huang, J.F., Cao, L.Y. e Wu J.P. (2009). Photodegradation of methyl orange aqueous on MnWO₄ powder under different light resources and initial pH.
- Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J., Mopper, K. (2008). Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography* 53, 955–969.
- Jokela, J.K. e Salonen, M.S. (1992). Molecular weight distributions of organic halogens in bleached Kraft pulp mill effluents. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1190-1197.
- Kocurek, M. J., Ingruger, O.V., Wong, A. Pulp e Paper Manufacture, Vol 4; Canada, (1983).
- Krinstad, K.P. e Lindström, K. (1984). Spent liquors from pulp bleaching. *Environ. Sci. Technol.* 18, 236A-248A.
- Kukkonen, J. (1992). Effects of lignin and chlorolignin in pulp mill effluents on the binding and bioavailability of hydrophobic organic pollutants. *Wat. Res.* 26, 1523-1532
- Liao, C.-H., Kang, J.-F. e Wu. F.-A. (2001). Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process. *Chemosphere* 44, 1193-1200.
- Loiselle, S. A., Bracchini, L., Cózar A., Dattilo A. M., Tognazzi, A. e Rossi C. (2009). Variability in photobleaching yields and their related impacts on optical conditions in subtropical lakes. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 95 (2009) 129–137.

- McCubbin, N. (1983). The Basic Technology of the pulp and the paper industry and its environmental protection practises Minister of Supply and Services Canada, Ottawa, Canada.
- Mimms, Agneta; kraft pulping; TAPPI Press, Atlanta, (1993).
- Minor, E. C., Pothén, J., Dalzell, B. J., Abdulla, H. e Mopper, K. (2006). Effects of salinity changes on the photodegradation and ultraviolet–visible absorbance of terrestrial dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.*, 51, 2181–2186.
- Minero, C., Chiron, S., Falletti, G., Maurino, V., Pellizzetti, E., Ajassa, R., Carlotti, M e Vione, D. (2007). Photochemical processes involving nitrite in surface water samples. *Aquat. Sci.* 69 (2007) 71–85.
- Moran, M.A. e Zepp, R.G. (1997). Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.*, 42, 1307-1316.
- Moran, M.A., Sheldon Jr., W.M., Zepp, R.G. (2000). Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography* 45, 1254–1264.
- Nagarathnamma, R., Bajpai, P. (1999). Decolorization and Detoxification of Extraction-Stage Effluent from Chlorine Bleaching of Kraft Pulp by *Rhizopus oryzae*. *Applied and Environmental Microbiology* 65, 1078-1082.
- Neamțu, M. e Frimmel, F. H. (2006). Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. *Science of the Total Environment* 369, 2006 295–306.
- Odendahl, S. (1994). Environmental-protection and consumer demands - a review of trends and impacts Pulp e Paper-Canada 95, 30-34.
- Osburn, C.L., Morris, D.P., Thorn, K.A. e Moller, R.E. (2003). Chemical and optical changes in freshwater dissolved organic matter exposed to solar radiation. *Biogeochemistry* 54, 251-278.
- Osburn, C. L., Retamal, L. e Vincent, W. F. (2009). Photoreactivity of chromophoric dissolved organic matter transported by the Mackenzie River to the Beaufort Sea. *Marine Chemistry* 115, 10–20.

- Pereira, C.C.L. (2000). Análise dos componentes de baixo peso molecular em efluentes líquidos e depósitos de Pitch de uma fábrica de pasta Kraft branqueada de *Eucalyptus globulus*. Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- Rosal R., Rodríguez A., Perdigón-Melón J. A., Petre A., García-Calvo E., Gómez M. J., Agüera A. e Fernández-Alba A. R. (2009). Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation. *Chemosphere* 74: 825–831.
- Santos, E.B.H. e Duarte, A.C. (1998). The influence of pulp and paper mill effluents on the composition of the humic fraction of the aquatic organic matter. *Wat. Res.* 32, 597-608.
- Scully, N.M, Cooper, W.J. e Tranvik, L.J. (2003). Photochemical effects on microbial activity in natural waters: the interaction of reactive oxygen species and dissolved organic matter. *FEMS Microbiol. Ecol.* 46, 353-357.
- Seiss, M., Gahr, A. e Niessner R. (2001). Improved AOX degradation in UV oxidative waste water treatment by dialysis with nanofiltration membrane. *Wat. Res.* 35, 3242–3248.
- Sjöström, E. (1993). Wood Chemistry Fundamentals and Applications, 2nd ed. Academic Press, California, USA.
- Stumm, W. e Morgan, J.J. (1996). Aquatic Chemistry- Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters 3rd ed. John Wiley e Sons, Inc., Canada.
- Vähätalo, A. (2000). Role of photochemical reactions in the biogeochemical cycling of detrital carbon in aquatic environments. Academic Dissertation in Microbiology. University of Helsinki, Finland.
- Vähätalo, A.V., Salonen, K., Saski, E., Salkinoja-Salonen, M.S. (2002). Bleaching of color of kraft pulp mill effluents and natural organic matter in lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 59, 808-818.
- Waiser, M.J. e Robarts, R.D. (2004). Photodegradation of DOC in a shallow prairie wetland: evidence from seasonal changes in DOC optical properties and chemical characteristics. *Biogeochemistry* 69, 263-284.

- Winter, A.R., Fish, T.A.E., Playle, R.C., Smith, D.S. e Curtis, P.J. (2007). Photodegradation of natural organic matter from diverse freshwater sources. *Aquatic Toxicology* 84, 215-222.
- Xie, T., Abrahamsson, K., Fogelqvist, E. e Josefsson, B. (1986). *Environ. Sci. Technol.* 20, 457.
- Zhang, Y., Zhou, J.L. e Ning, B. (2007). Photodegradation of estrone and 17 β -estradiol in water. *Water Research* 41, 19– 26.
- Zafiriou, O.C., Jousset-Dubien, J., Zepp, R.G., Zika, R.G. (1984). Photochemistry of natural-waters. *environmental science & technology* 18, 358A-371A.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Degradação fotoquímica dos ácidos fúlvicos extraídos de um efluente de uma fábrica de pasta de papel Kraft na presença de iões cloreto Cl^- e nitrato NO_3^-

3.1.1 – Ácidos fúlvicos

Para este estudo foi utilizada uma amostra de ácidos fúlvicos, previamente extraídos de um efluente de uma fábrica de pasta Kraft branqueada, seguindo o processo de extracção referido por Carvalho (2005). O efluente foi filtrado através de membranas de 0.45 μm de porosidade, acidificado a pH 2,0 e bombeado através de uma coluna de resina XAD-8. A eluição dos ácidos orgânicos adsorvidos foi efectuada através da passagem em contracorrente de NaOH 0,1 mol/L e o eluato foi imediatamente acidificado a pH 3,0-4,0. Os ácidos húmicos foram precipitados, acidificando o eluato a pH 1,0 e depois separados dos ácidos fúlvicos por centrifugação a mais de 6000 rpm. Os ácidos húmicos e fúlvicos foram posteriormente dessalinizados de acordo com o procedimento descrito por Santos e Duarte (1998). As soluções foram liofilizadas e os ácidos húmicos e fúlvicos foram acondicionados em exsiccador com sílica gel e protegidos da luz (Carvalho, 2005).

Todas as soluções de ácidos fúlvicos utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir desta amostra de ácidos fúlvicos.

De forma a minimizar as fontes de contaminação todo o material utilizado foi lavado com água, sendo posteriormente imerso numa solução de NaOH de 1 mol/L durante um período de 30-45 min. Em seguida o material foi lavado com água destilada e imerso durante 24 h numa solução de 4 mol/L de HNO_3 sendo lavado novamente com água destilada e posteriormente com água desionizada.

3.1.2 – Preparação das soluções de ácidos fúlvicos e iões

Foram preparadas soluções (250 mL) dos ácidos fúlvicos liofilizados com uma concentração de aproximadamente 10 mg/L em água desionizada.

Para estudar o efeito da presença de Cl^- e NO_3^- na fotodegradação dos ácidos fúlvicos foram preparadas soluções (250 mL) de ácidos fúlvicos (10 mg/L) e NaCl (30 g/L); foram também preparadas soluções (250 mL) de ácidos fúlvicos (10 mg/L) e NaNO_3 (13,6 mg/L). A

concentração de *NaCl* escolhida corresponde à concentração de *NaCl* usada num protocolo proposto por Gironés et al. (2004) para simular a água do mar. No caso do *NaNO₃* a concentração utilizada foi a mesma que Espinoza et al. (2007) utilizaram para simular um ambiente aquático natural para o estudo do efeito do ião *NO₃⁻* na fotodegradação de bisfenol A. Mediu-se o pH destas soluções tendo-se verificado que era pH=5.

Com o fim de estudar o efeito do pH na fotodegradação de ácidos fúlvicos, prepararam-se novas soluções com as mesmas concentrações mas com pH=8. O pH foi ajustado mediante a adição de *NaOH* (0,01 g/L).

3.1.3 – Irradiação das soluções

Para a irradiação das soluções, imediatamente após a sua preparação, transferiram-se, em cada caso 35 mL de solução para tubos de quartzo (com capacidade de 50 mL) os quais foram tapados com parafilme. A seguir, os tubos foram colocados em um suporte adequado e a irradiação das soluções foi realizada num simulador solar Solarbox 1500 com uma lâmpada de Xenon, com uma irradiação constante de 521 W/m². Durante a irradiação verificou-se que a temperatura de irradiação não ultrapassou os 46,9 °C. Os valores de irradiação e de temperatura foram adquiridos por um multímetro que responde a sensores de temperatura e sensores de radiação entre 295-400nm.

O efeito da irradiação ao longo do tempo foi estudado sujeitando as soluções a diferentes tempos de irradiação: 0,5, 1, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 12h (t_{0,5h}; t_{1h}; t_{2h}; t_{3h}; t_{5h}; t_{6h}; t_{8h}; t_{9h}; t_{12h}, respectivamente). Tanto para a solução inicial não irradiada (t_{0h}) como para cada tempo de irradiação considerado realizaram-se três replicas não simultâneas. Em paralelo com as soluções irradiadas foram submetidas às mesmas condições, durante 12h, soluções de controlo (t_c) em tubos de quartzo revestidos com folha de papel de alumínio.

Em cada caso, antes e após irradiação foi medido o pH das soluções e estas foram analisadas por espectroscopia de ultravioleta visível (UV-Vis) e de fluorescência molecular (FM-3D), conforme as condições descritas em 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente.

3.2 - Caracterização Espectroscópica

Nesta secção é efectuada a descrição das condições utilizadas na aplicação das diferentes técnicas espectroscópicas.

3.2.1 – Espectroscopia de ultravioleta visível (UV-Vis)

Para cada solução e réplicas correspondentes, os espectros de UV-Vis foram adquiridos por triplicado num espectrofotómetro Shimadzu Model UV 2101 PC, na gama dos 200 a 600 nm, utilizando células de quartzo com percurso óptico de 5 cm.

A água desionizada foi utilizada para efectuar os brancos.

As absorvâncias registadas foram normalizadas com relação à concentração inicial de ácidos fúlvicos (≈ 0.010 g/L) e divididas pelo percurso óptico da célula, pelo que vêm expressas em L/g cm.

3.2.2 – Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Os espectros de fluorescência molecular foram traçados em modo síncrono num espectrofluorímetro FluoroMax-3 da HORIBA Jobin Yvon controlado através do software DataMax.

Para cada solução e réplicas correspondentes, os espectros de fluorescência molecular síncronos para um $\Delta\lambda$ de 60 nm foram adquiridos por triplicado na região de 220 a 500 nm de comprimento de onda, com incremento de 1 nm, fendas dos monocromadores de 5 nm e tempo de integração de 0,1 s.

Em todos os casos usou-se água desionizada para efectuar o branco correspondente.

A todos os espectros das amostras foi subtraído o espectro do branco para corrigir a dispersão de Raman. Para além disso, os espectros foram normalizados dividindo a intensidade de fluorescência (I) pela intensidade de fluorescência da banda de Raman do branco traçado no mesmo dia e nas mesmas condições para as quais foram registados os espectros das soluções.

Para a normalização dos valores de intensidade de fluorescência, estes foram divididos pela concentração inicial de ácidos fúlvicos pelo que vêm expressos em termos de intensidade de fluorescência (L/g^{-1}).

3.3 - Aplicação de modelos cinéticos de fotodegradação

Dois modelos cinéticos foram testados para interpretar os resultados experimentais da fotodegradação de ácidos fúlvicos ao longo do tempo: o modelo de primeira e o de segunda ordem, descrito na secção 1.3.1 da introdução e traduzidas pelas seguintes equações:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -k_1 t \quad (1)$$

em que k_1 é a constante cinética de primeira ordem, t é o tempo de irradiação, o I_0 corresponde ao valor de intensidade fluorescência da amostra original e o I é o valor de intensidade de fluorescência e a equação

$$\frac{I_0}{I} = K_2 I_0 t + 1 \quad (2)$$

Onde $k_2 \times I_0$ é o declive do modelo cinético de segunda ordem.

Determinou-se o ajuste dos dados experimentais às equações (1) e (2) calculando o respectivo coeficiente de correlação.

O declive da equação 1 corresponde à constante de velocidade para um modelo cinético de primeira ordem, o declive da equação 2 corresponde ao produto da constante de velocidade pela intensidade inicial. Ambos os declives têm unidades de h^{-1} . Como todas as concentrações iniciais eram aproximadamente 10 mg/L, a intensidade inicial, I_0 , é praticamente constante e diferenças observadas no declive de segunda ordem são atribuíveis a diferentes valores de concentração.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Efeito da radiação

4.1.1 – Ácidos Fúlvicos

Neste subcapítulo estão apresentados e discutidos os resultados das experiências de fotodegradação dos ácidos fúlvicos provenientes dos efluentes de uma fábrica de pasta de papel Kraft.

4.1.1.1 – Variação do pH de ácidos fúlvicos associada a irradiação

Neste estudo os valores de pH das soluções de ácidos fúlvicos foram medidos antes e depois da irradiação e os valores são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 4. 1 - Valores de pH das soluções irradiadas ao longo do tempo.

Tempo de experiência (h)	pH inicial	pH final	Δ pH
Solução controlo	5.13	5.03	0.10
t0,5	5.13	4.56	0.57
t1	5.13	4.53	0.60
t2	5.13	4.51	0.62
t3	5.13	4.48	0.65
t5	5.13	4.19	0.94
t6	5.13	4.12	1.01
t8	5.13	4.20	0.93
t9	5.13	4.48	0.65
t12	5.13	4.39	0.74

Pela análise dos resultados apresentados na tabela 4.1 é possível verificar que existe uma diminuição nos valores de pH. Para a solução controlo esse decréscimo foi menos acentuado.

Alguns autores como Bertilsson et al., 2000; Anesio et al., 2003; Anesio et al., 2004 e Gennings et al., 2001 também verificaram em estudos de fotodegradação de matéria orgânica dissolvida em águas naturais diminuições do pH das soluções irradiadas em relação às soluções iniciais. Esta diminuição pode ser explicada devido à formação de produtos ácidos a partir da

matéria orgânica dissolvida das amostras de água, nomeadamente ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (Gao e Zeep, 1998).

4.1.1.2 - Espectroscopia de UV-Vis

A figura 4.1 apresenta os espectros das soluções de ácidos fúlvicos antes e após a irradiação, normalizados para uma concentração inicial de 1 g/L e um percurso óptico de 1 cm. Cada espectro da figura 3.1 é a média dos obtidos para cada réplica.

Os espectros evidenciam todos uma diminuição da absorvância com o incremento do comprimento de onda sendo esta tendência característica dos espectros de substâncias húmicas naturais (Senesi et al., 1989).

Por outro lado, após irradiação, pode-se observar uma diminuição da absorvância, a todos os comprimentos de onda. Esta diminuição é progressiva com o tempo de irradiação e não foi observada nas soluções controlo.

A diminuição da absorvância associada à irradiação tem sido apontada em vários estudos publicados sobre a fotodegradação de matéria orgânica dissolvida em águas naturais (Kieber et al., 1990; Moran et al., 1997; Hann et al., 1993; Osburn et al., 2001 e Dalzell e tal., 2009). Segundo estes autores a diminuição de absorvância pode dever-se à mineralização da matéria orgânica e/ou à formação de novos compostos orgânicos que absorvem com menor intensidade na região UV-Vis do que a matéria orgânica original.

Vários estudos publicados sobre fotodegradação (Brinkman et al., 2003; Tuscinda e Frimmel, 2005; Dalzell et al., 2009) têm evidenciado alterações nos espectros UV-Vis da matéria orgânica dissolvida após irradiação (natural ou artificial). No entanto foi encontrado que essas alterações de absorvância não são uniformemente distribuídas ao longo do espectro, o que significa que os componentes que são preferencialmente alterados ou degradados durante o processo de irradiação da matéria orgânica dissolvida são selectivamente alterados ao longo do tempo.

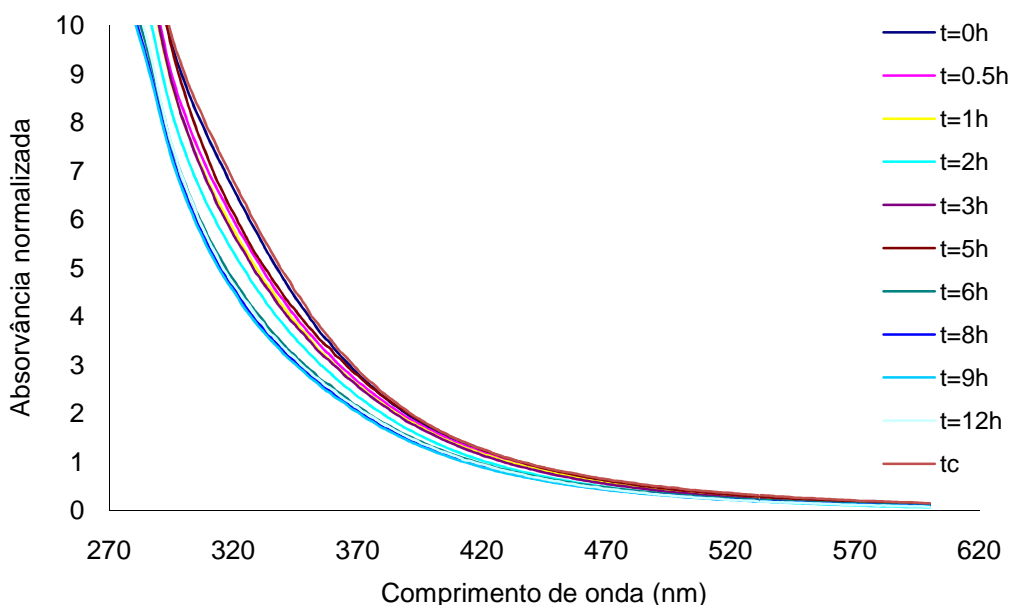


Figura 4. 1- Espectros de UV-Vis (270-600nm) das soluções de ácidos fúlvicos antes e depois da irradiação. (espectros normalizados em relação a concentração inicial da solução e ao percurso óptico da radiação).

Carvalho (2005) estudou a fotodegradação de ácidos fúlvicos da amostra em estudo, apresentando os espectros das soluções iniciais, um ombro na região 250-300 nm que não se observa nos espectros da figura 4.1. A absorvância nesta região (250-300 nm) é normalmente atribuída a transições electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de estruturas aromáticas tais como substâncias fenólicas, ácidos benzóicos, derivados de anilinas, polienos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Duarte, 2001). Carvalho (2005) verificou que, após a exposição solar da amostra o ombro desaparecia. Uma vez que as estruturas fenólicas são conhecidas por serem um componente importante na estrutura das lenhinas (Peuravuori e Pihlaja, 1997; Chin et al., 1994; Santos et al., 2001), o desaparecimento do ombro na região 250-300 nm após exposição solar foi relacionada com a fotodegradação destas estruturas (Carvalho, 2005).

Os espectros de UV-Vis obtidos por Carvalho (2005) foram semelhantes aos obtidos por Duarte (2001). A ausência deste ombro na região 250-300 nm no presente trabalho pode ser devida ao facto de se estar a trabalhar com uma concentração ($\approx 10\text{mg/L}$) menor do que a usada por Carvalho (2005), que usou uma concentração de 100 mg/L de ácidos fúlvicos no seu trabalho.

Na figura 4.2 estão representados os valores da razão E_2/E_3 razão entre absorvâncias a 250 e 365 nm nos espectros UV-Vis para as soluções de ácidos fúlvicos obtidos no processo de fotodegradação.

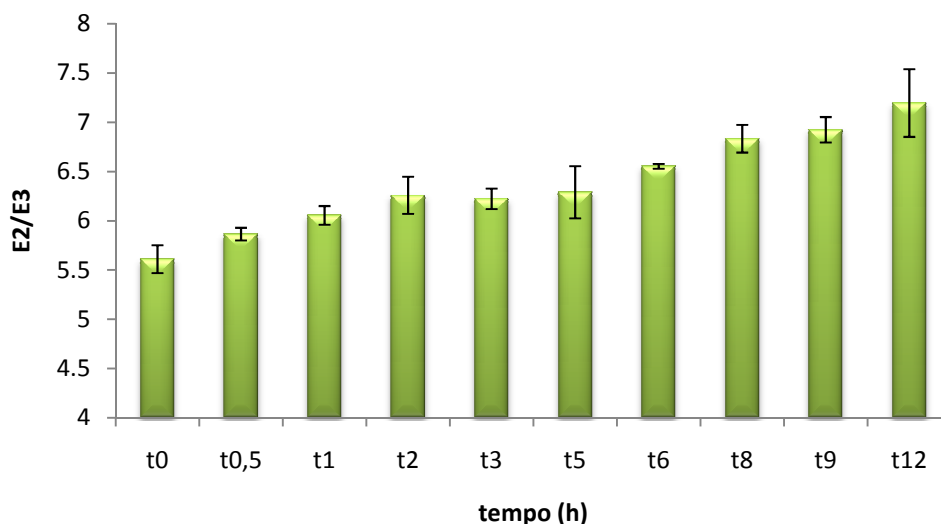


Figura 4. 2- Razão E_2/E_3 para as soluções de ácidos fúlvicos antes e após a irradiação solar.

Como se pode observar na figura 4.2, ocorreu um aumento da razão E_2/E_3 ao longo do tempo de irradiação para as soluções de ácidos fúlvicos, o que se relaciona com um deslocamento da distribuição espectral da absorvância para menores comprimentos de onda. Vários autores (De Hann, 1993; Brinkmann et al, 2003; Duarte et al., 2003; Peuravuori e Pihlaja, 1997) em estudos com águas naturais, concluíram que a razão E_2/E_3 estava inversamente relacionada com o tamanho molecular e a aromaticidade das substâncias. Isto sugere que neste estudo, a irradiação provocou uma diminuição da aromaticidade e do tamanho molecular dos ácidos fúlvicos em solução. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Carvalho e tal., (2008a,b), na fotodegradação dos mesmos ácidos fúlvicos extraídos do efluente global de uma fábrica de pasta de papel Kraft. Estes investigadores confirmaram através de estudos de ultrafiltração que a fotodegradação era acompanhada por uma diminuição do tamanho molecular.

4.1.1.3 – Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Os espectros síncronos de fluorescência para um $\Delta\lambda$ de 60 nm dos ácidos fúlvicos antes e após a irradiação estão apresentados na figura 4.3.

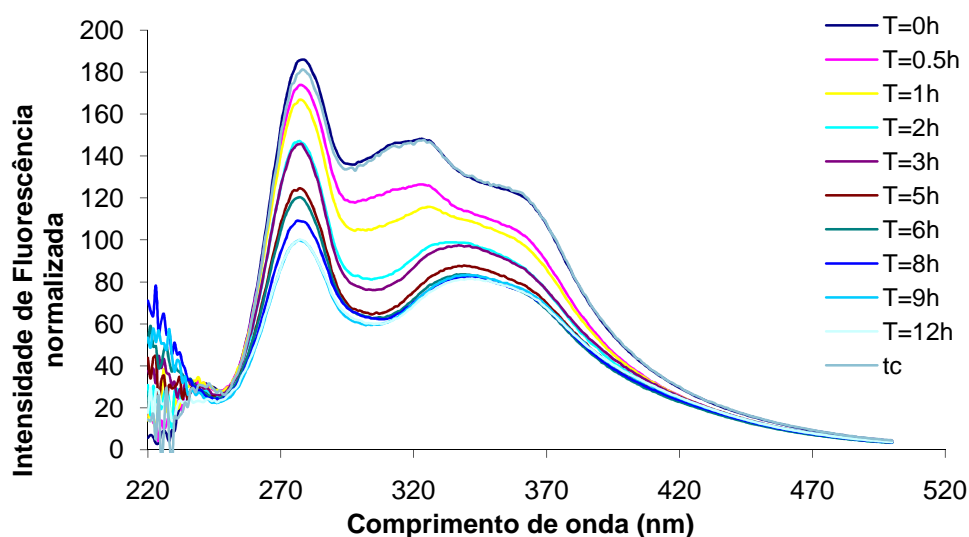


Figura 4. 3 - Espectros de fluorescência molecular das soluções de ácidos fúlvicos inicial e após a irradiação (espectros normalizados em relação a concentração inicial das soluções)

Pela observação da figura 4.3 verifica-se que o espectro da amostra original evidencia a existência de três bandas bem definidas: uma banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm e duas bandas, a $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e a $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm respectivamente. Nos estudos feitos de fotodegradação da matéria orgânica de águas naturais a banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm tem sido relacionada com os fluoróforos de natureza proteica, nomeadamente o triptofano (Coble, 1996; Matthews et al., 1996).

Trabalhos anteriores realizados com águas superficiais revelaram que os espectros de ácidos fúlvicos isolados de águas contaminadas por efluentes da fabricação Kraft de pasta de papel (Santos et al., 2000) e ácidos fúlvicos isolados do próprio efluente (Santos et al., 2000; Duarte et al., 2003; Carvalho, 2005) apresentavam uma banda de $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, que não era visível nos ácidos fúlvicos isolados de águas não contaminadas a montante da descarga do efluente, o que levou a relacionar estes sinais com estruturas derivadas das lenhinas e não com estruturas proteicas. As bandas a $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e a $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm estão associadas a substâncias com propriedades fluorescentes similares às substâncias húmicas (Mopper and Schultz, 1993; Mayer et al., 1999).

No presente estudo foi feito o seguimento dos efeitos da irradiação ao longo do tempo, e, como se verificou para os espectros do UV-Vis (figura 4.1), os espectros de fluorescência (figura 4.3) mostram uma diminuição da intensidade de fluorescência ao longo do tempo de

irradiação. Uma vez que a diminuição da intensidade de fluorescência não se verificou para as soluções controlo, pode ser concluído que tal diminuição é provocada pela irradiação, o que já foi observado em trabalhos com amostras de águas naturais (Hann 1993, Kieber et al., 1990).

Pela análise da figura 4.3 pode-se observar que, a diminuição da intensidade de fluorescência não é igual para todos os comprimentos de onda, nem decresce uniformemente ao longo do tempo.

No caso da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280\text{nm}$, esta diminuiu de intensidade com o número de horas de irradiação e fê-lo de maneira notória comparativamente com as outras bandas dos espectros, o que também foi verificado no estudo de Carvalho (2005), que relacionou este facto com uma degradação preferencial das estruturas típicas das lenhinas devida à irradiação. Mas, Carvalho (2005) chegou a verificar o desaparecimento da banda a $\lambda_{\text{excitação}}\approx 280\text{nm}$ após receber energia solar suficiente, concluindo que a matéria orgânica dissolvida resultante era mais semelhante à matéria orgânica de origem natural. No presente estudo, realizado num simulador solar, não se observou o desaparecimento total desta banda, mas uma diminuição da sua intensidade ao longo do tempo de irradiação, que parece tender a um valor de “equilíbrio” da intensidade. Tal facto poderá ser devido a diferenças espectrais entre o simulador solar e a luz natural.

Nas bandas a $\lambda_{\text{excitação}}=320\text{ nm}$ e a $\lambda_{\text{excitação}}=360\text{ nm}$, denota-se, como na banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280\text{nm}$, um decréscimo de intensidade de fluorescência em relação ao espectro dos ácidos fúlvicos iniciais. É interessante notar que até 1h de irradiação verifica-se ainda a existência das duas bandas referidas mas, com o aumento do tempo de irradiação torna-se menos evidente a presença destas duas bandas que acabam por desaparecer juntando-se apenas numa única banda a $\lambda_{\text{excitação}}=340\text{nm}$. Estes resultados mostram que as alterações nos espectros de fluorescência não são explicáveis apenas por um decréscimo de concentração de fluoróforos resultantes da sua mineralização, como sugerido por Kieber et al., (1990) no estudo da fotodegradação da DOM de água da chuva, mas também pelas possíveis alterações estruturais da matéria orgânica dissolvida.

As bandas a $\lambda_{\text{excitação}}=320\text{ nm}$ e a $\lambda_{\text{excitação}}=360\text{ nm}$ foram também observadas em estudos anteriores desta amostra de ácidos fúlvicos (Carvalho et al., 2008a,b). Carvalho et al., (2008) verificou que, após a irradiação das soluções, estas bandas sofriam desvios no espectro, tornando os espectros de ácidos fúlvicos de efluentes da fábrica de pasta de papel Kraft

semelhantes aos espectros das águas naturais não contaminadas. No entanto, nesses estudos as soluções de ácidos fúlvicos foram expostas a radiação solar pelo que não foi possível fazer estudos cinéticos, dada a variação de intensidades de radiação solar ao longo do dia e de dia para dia.

As diferenças observadas neste trabalho em relação ao efeito da irradiação aos diferentes comprimentos de onda dos espectros de fluorescência denotam diferenças de sensibilidade à irradiação por parte dos diferentes componentes de ácidos fúlvicos de efluentes da fabricação de pasta de papel Kraft. Para estudar as alterações estruturais associadas à irradiação tem sido usada por vários autores a razão entre intensidades de bandas de diferentes comprimentos de onda. (Santos et al., 2000; Duarte, 2001; Nomine et al., 2001; Swietlik e Sikorska, 2004); Carvalho, 2005). Essas razões são índices estruturais, por vezes considerados indicadores do grau de humificação das substâncias húmicas. Assim Kalbitz et al., 1999, estudaram as variações das razões I_{400}/I_{360} e I_{470}/I_{360} a partir de espectros síncronos de $\Delta\lambda=18$ nm e concluíram que estas razões podem ser uma medida do grau de policondensação aromática da matéria orgânica dissolvida. Estes autores atribuíram o desvio da banda que apresenta a intensidade de fluorescência máxima, de comprimentos de onda mais baixos para comprimentos de onda mais altos, a um aumento do número de anéis aromáticos condensados ou sistemas alifáticos insaturados conjugados que possuem elevado grau de ressonância, o que pode ser indicador de um aumento da humificação do material.

No presente estudo, a partir dos espectros da figura 4.3, foram determinadas as razões entre as intensidades de fluorescência a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}=340$ nm (I_{280}/I_{340}), pois são estes os comprimentos de onda das duas bandas mais intensas nos espectros das amostras. As intensidades foram retiradas dos espectros síncronos. A figura 4.4 representa as razões de intensidade de fluorescência I_{280}/I_{340} após os diferentes tempos de irradiação.

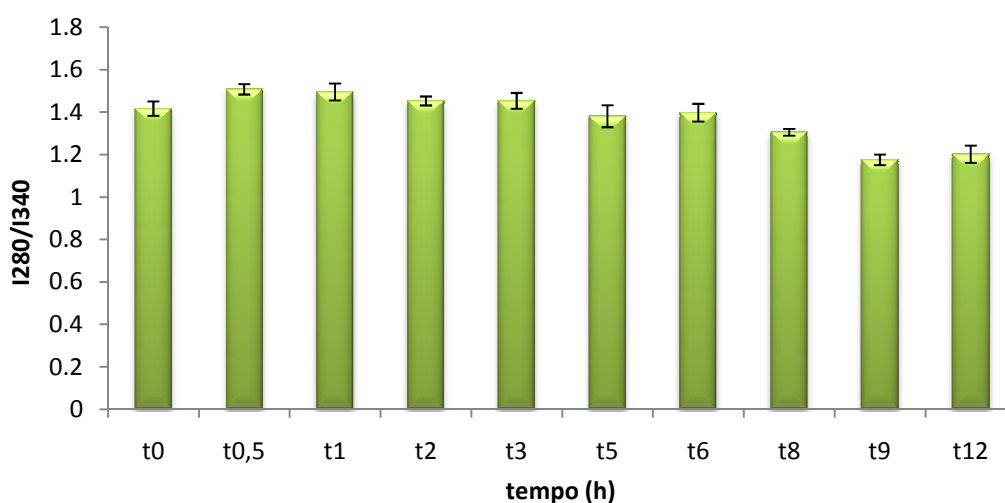


Figura 4. 4 – Razão I_{280}/I_{340} nas soluções de ácidos fúlvicos antes e após a irradiação

Da análise da figura 4.4 pode-se verificar uma diminuição ligeira da razão I_{280}/I_{340} ao longo do tempo, o que aponta a degradação preferencial de estruturas típicas de lenhina, uma vez que estas são responsáveis pela banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ($\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm), como já se referiu anteriormente.

A evolução da razão I_{280}/I_{340} é coerente com o aumento da razão E_2/E_3 ao longo do tempo de irradiação (figura 4.2), que foi relacionado com a diminuição do tamanho molecular.

4.1.1.4 – Estudo cinético

Como já foi referido a banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm que aparece em todos os espectros da figura 4.3, tem sido relacionada com estruturas das lenhinas. Nas figuras 4.5 A, B, C encontram-se representados os gráficos das equações cinéticas linearizadas (1) e (2) da secção 2.3, de 1ª e 2ª ordem respectivamente.

Em seguida encontram-se representados os valores experimentais referentes à intensidade da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ajustados aos modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem.

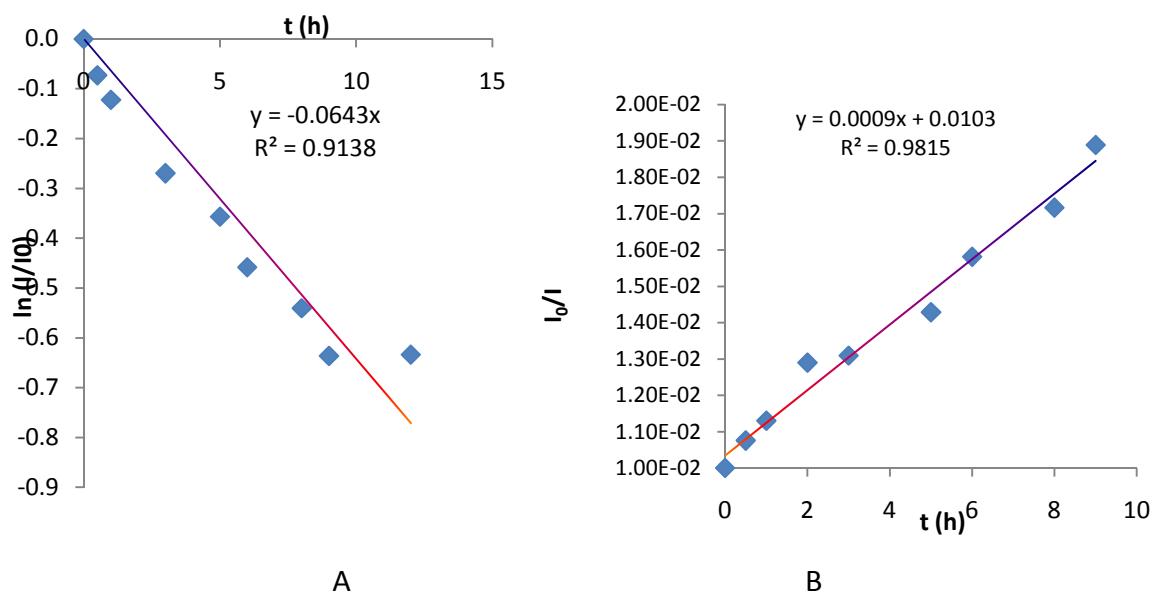


Figura 4. 5 A e B- Resultados experimentais referentes a banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ajustados aos modelos cinéticos teóricos de primeira (A) e segunda ordem (B).

Por comparação da figura 4.5 A e B verifica-se que a equação correspondente ao modelo cinético de segunda ordem, ajustou-se melhor aos dados experimentais, tendo-se obtido um coeficiente de correlação de 0.991. Para ajustar a equação de primeira ordem retirou-se o último ponto e mesmo assim obteve-se um menor coeficiente de correlação. Assim com o resultado obtido para o declive do modelo cinético de segunda ordem ($I_0 \times K_2$) por regressão linear de equação cinética aos dados experimentais, calcularam-se os valores teóricos de intensidade em função do tempo correspondente ao modelo de primeira e se segund ordem. As curvas teóricas $I = f(t)$, estão representadas na figura 4.5 C, onde se apresentam também os resultados experimentais.

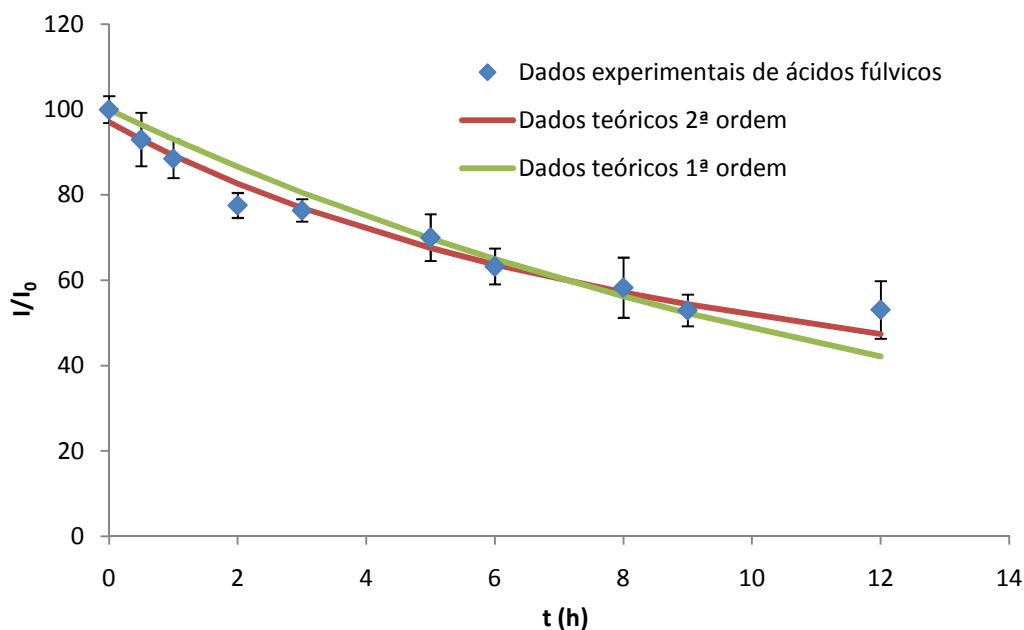


Figura 4.5 C- Intensidade normalizada da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de primeira e segunda ordem ao longo do tempo.

Como se pode ver claramente na figura 4.5 C, houve um decréscimo da intensidade de fluorescência da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ao longo do tempo de irradiação. Este decréscimo foi mais acentuado durante as primeiras 6 horas de irradiação, a partir das quais a intensidade decresce mais lentamente. Pode-se verificar na figura 4.5 C, que se obteve um bom ajuste para a cinética de segunda ordem enquanto que o modelo de primeira ordem mostrou maiores desvios em relação aos dados experimentais.

Relativamente à banda $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm, não se obtêm um bom ajuste com nenhum dos modelos cinéticos, como se pode ser na Fig. 4.6 A e B.

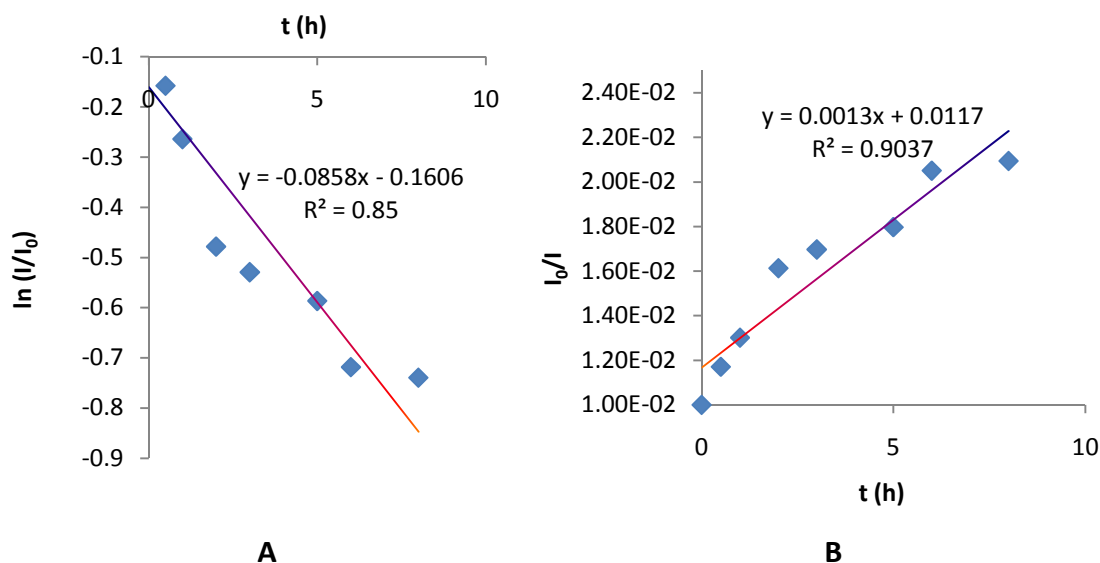


Figura 4. 6 A e B- Resultados experimentais referentes a banda $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm ajustados aos modelos cinéticos teóricos de primeira (A) e segunda ordem (B).

Na figura 4.6 C estão representados os resultados experimentais da intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem. Esta falta de ajuste dos modelos cinéticos pode ser devida à presença de mais do que um fluoróforo que contribui para esta banda.

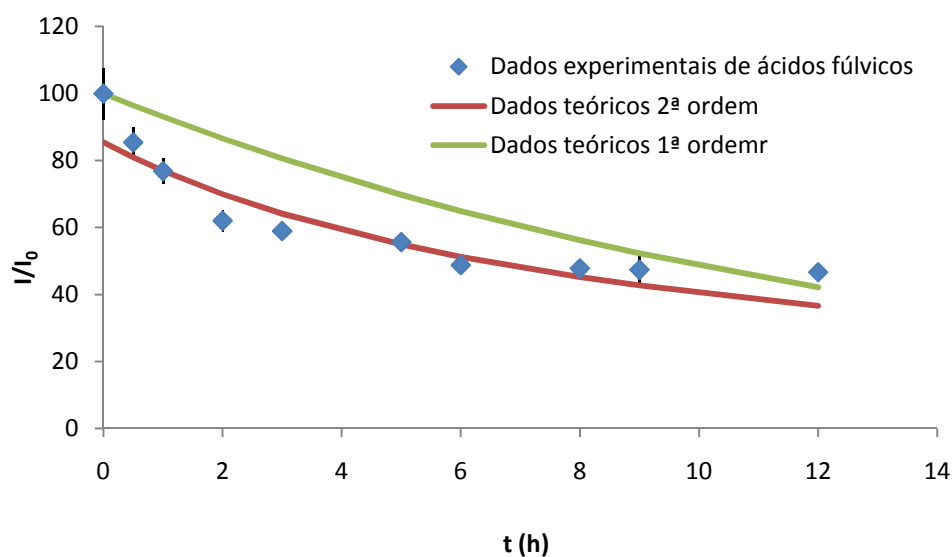


Figura 4. 6 C- Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de primeira e segunda ordem ao longo do tempo.

Pela análise da figura 4.6 C verifica-se um decréscimo da intensidade de fluorescência da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm ao longo do tempo de irradiação. Este decréscimo foi mais acentuado durante as primeiras 3 horas de irradiação, a partir das quais a intensidade foi estabilizando à volta dum valor de equilíbrio.

O mesmo estudo foi realizado para a banda a $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm. Na figura seguinte podemos verificar que os modelos cinéticos propostos não ajustam os resultados experimentais.

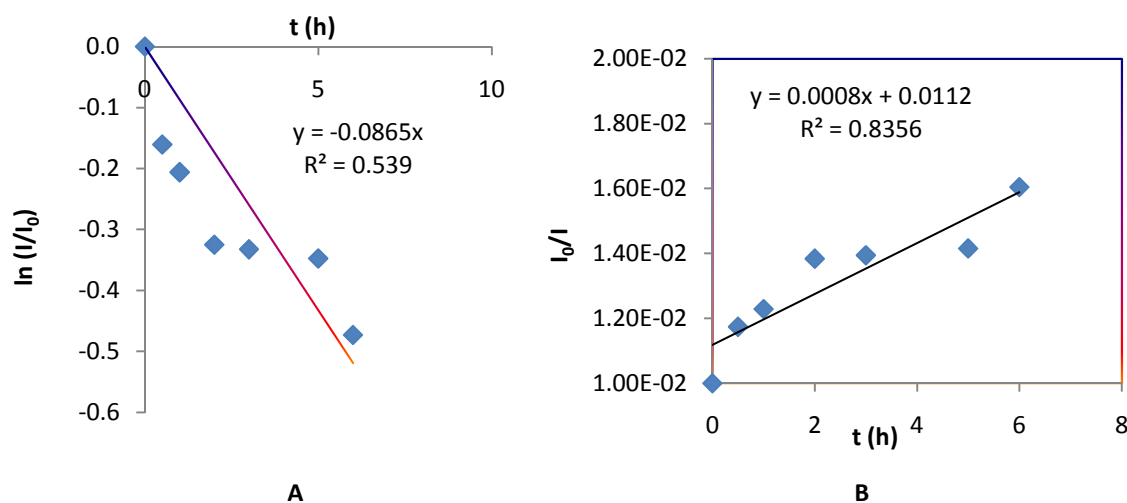


Figura 4. 7 A e B – Resultados experimentais referentes a banda $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm ajustados aos modelos cinéticos teóricos de primeira (A) e segunda ordem (B).

Pela análise das figuras anteriores e pelas mesmas razões já apresentadas no estudo da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm, o declive do modelo cinético de segunda ordem ($I_0 \times K_2$) referente a esta banda não vai ser calculada.

Os resultados experimentais da intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm ao longo do tempo de irradiação estão representados na figura 4.7 C juntamente com os ajustes dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem.

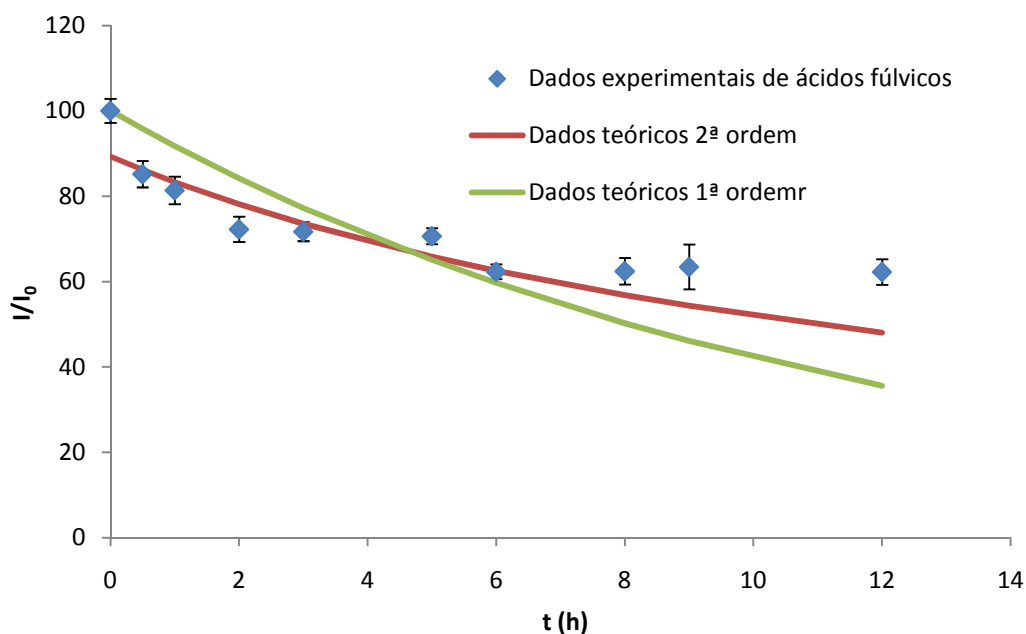


Figura 4.7 C- Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm ao longo do tempo de irradiação com os ajustes cinéticos de primeira e segunda ordem.

Como se tem vindo a verificar com as bandas anteriores a figura 4.7 C mostra, a diminuição da intensidade de fluorescência da banda $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm. No estudo desta banda observou-se uma diminuição gradual até às 3 horas de irradiação, e, a partir daí a intensidade de fluorescência foi estabilizando à volta dum valor de equilíbrio. Como se pode observar na figura 4.7 A e B, para a diminuição da intensidade de banda $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm verificou-se um ajuste razoável com o modelo de segunda ordem e grandes desvios com relação ao modelo de primeira ordem.

Como já foi referido, na banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm obteve-se bons ajustes dos resultados experimentais aos modelos de segunda ordem devido à diminuição gradual de intensidade de fluorescência. Ao contrário da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm que sofre apenas a diminuição de intensidade, as bandas a $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm sofrem ainda deslocções no espectro associadas à irradiação, convergindo para um único comprimento de onda ($\lambda_{\text{excitação}}=340$ nm). Assim sendo, os modelos utilizados com sucesso para descrever a cinética de degradação com relação à banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, não consegue descrever as variações de intensidade no caso das bandas $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm.

4.2- Efeito da presença de íões na fotodegradação de ácidos fúlvicos em meio aquático

Neste capítulo pretende-se estudar o efeito da presença dos íões cloreto (Cl^-) e nitrato (NO_3^-) em solução aquosa na fotodegradação dos ácidos fúlvicos de um efluente da fábrica de pasta de papel Kraft branqueada.

4.2.1 – Efeito dos cloreto na fotodegradação dos ácidos fúlvicos

4.2.1.1 – Variação do pH de ácidos fúlvicos com cloreto associada a irradiação

No estudo da fotodegradação das soluções de ácidos fúlvicos com cloreto verificou-se uma diminuição dos valores de pH, como se tinha verificado nas soluções de ácidos fúlvicos na ausência de cloreto. Os valores obtidos encontram-se tabelados em seguida.

Tabela 4. 2 - Valores de pH das soluções irradiadas ao longo do tempo.

Tempo de experiência (h)	pH inicial	pH final	Δ pH
Solução controlo	5.33	5.27	0.06
t0,5	5.33	5.19	0.14
t1	5.33	5.08	0.25
t2	5.33	5.01	0.32
t3	5.33	4.98	0.35
t5	5.33	4.79	0.54
t6	5.33	4.77	0.56
t8	5.33	4.82	0.51
t9	5.33	4.87	0.46
t12	5.33	4.85	0.48

Como se pode verificar neste estudo também ocorre uma diminuição do pH a razão dessa diminuição já foi referida anteriormente.

4.2.1.2 – Espectroscopia de UV-Vis

A figura 4.8 apresenta os espectros de UV-visível de soluções de ácidos fúlvicos na presença de íões cloreto antes e após a irradiação durante tempos variáveis.

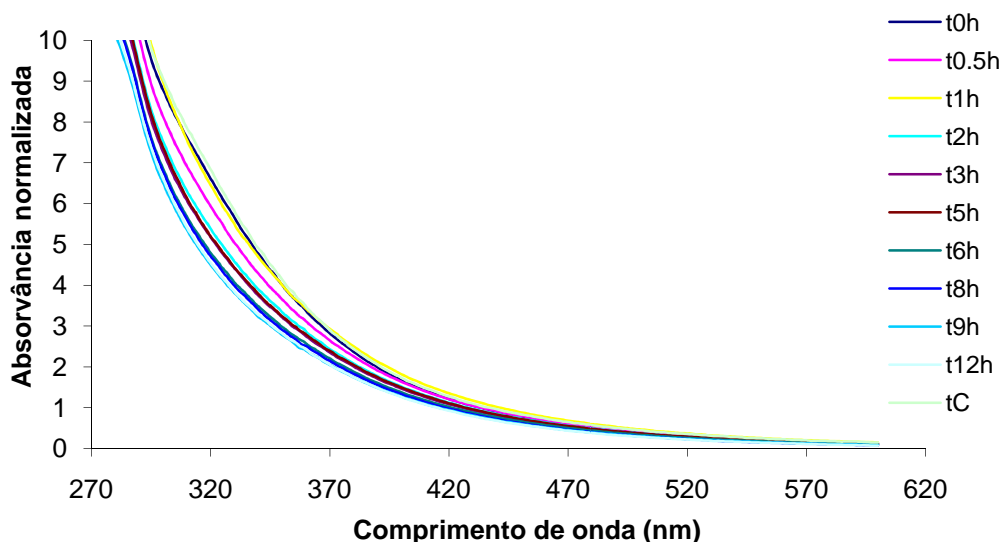


Figura 4. 8– Espectros de UV-Vis (270-600nm) das soluções de ácidos fúlvicos na presença de cloreto antes e depois da irradiação. (espectros normalizados em relação a concentração inicial da solução e ao percurso óptico da radiação).

Os espectros de UV-Vis apresentados na figura 4.8 são análogos aos obtidos para os ácidos fúlvicos na ausência de cloreto (figura 4.1); a absorvância decresce uniformemente para comprimentos de onda maiores. Por outro lado, ao comparar os espectros ao longo do tempo de irradiação, pode verificar-se um decréscimo da absorvância, que não foi observado nas soluções controle, como também aconteceu para os ácidos fúlvicos na ausência de cloreto (figura 4.1). O uso desta técnica analítica não permite detectar directamente o efeito do íão cloreto na degradação dos ácidos fúlvicos, uma vez que não se encontram diferenças entre as figuras 4.8 e 4.1.

Também a variação da razão E_2/E_3 com o tempo irradiação representada na figura 4.9 não apresenta diferenças na ausência ou presença de cloreto.

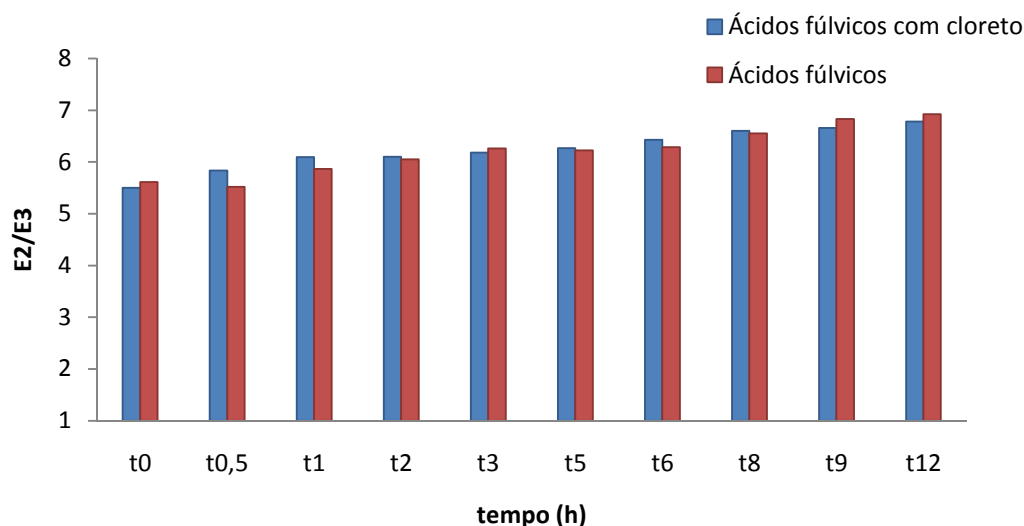


Figura 4. 9– Variação da razão E_2/E_3 para as soluções de ácidos fúlvicos com e sem cloreto, ao longo do tempo de irradiação.

Tal como para os ácidos fúlvicos na ausência de cloreto verifica-se um aumento da razão E_2/E_3 ao longo do tempo de irradiação para as soluções de ácidos fúlvicos com cloreto. Como já foi referido anteriormente o aumento da razão E_{250}/E_{365} , está relacionado com a diminuição da aromaticidade dos compostos húmicos em fase aquosa e também com a diminuição do tamanho molecular após irradiação. Os espectros de ultravioleta visível não revelam qualquer efeito do cloreto na fotodegradação dos ácidos fúlvicos.

4.2.1.3 – Espectroscopia de Fluorescência Molecular

A figura 4.10 representa os espectros síncronos de fluorescência molecular com um $\Delta\lambda$ de 60 nm dos ácidos fúlvicos com cloreto antes e após a irradiação durante tempos de irradiação variáveis.

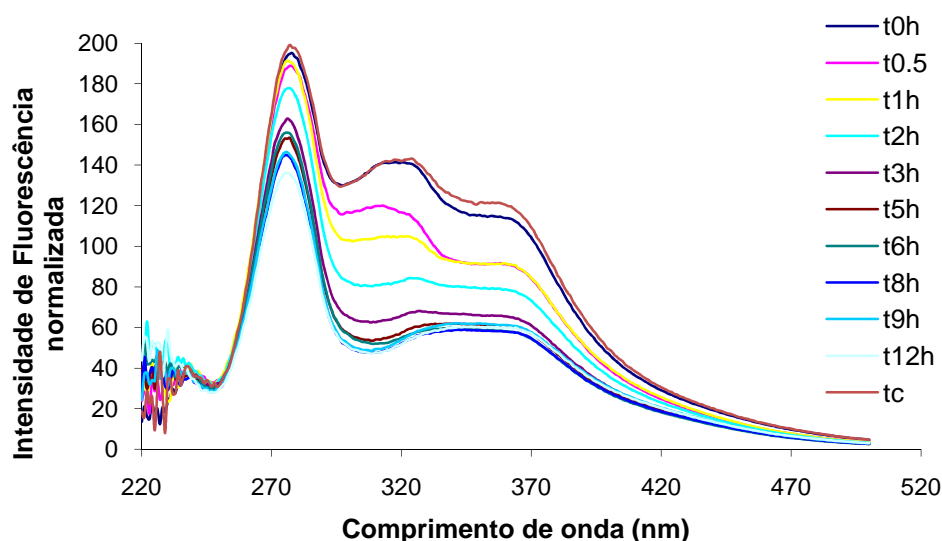


Figura 4. 10 – Espectros de fluorescência molecular das soluções de ácidos fúlvicos na presença do cloreto inicial e após a irradiação (espectros normalizados em relação a concentração inicial das soluções)

Comparativamente com as soluções de ácidos fúlvicos na ausência de cloreto (figura 4.3), os espectros das soluções de ácidos fúlvicos com cloreto são análogos para as soluções iniciais, evidenciando as mesmas três bandas bem definidas a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm. Verifica-se apenas um ligeiro aumento de intensidade relativa da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm.

Após irradiação das soluções de ácidos fúlvicos com cloreto verifica-se um decréscimo na intensidade de fluorescência das três bandas originais. A solução controlo não sofre alterações ao longo do tempo de irradiação.

Numa análise comparativa dos espectros de fluorescência após irradiação verifica-se um menor decréscimo da intensidade da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, na presença do ião Cl^- (figura 4.10), relativamente à banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm das soluções de ácidos fúlvicos na ausência de cloreto (figura 4.3). Resultados semelhantes a estes foram obtidos por Minor et al., (2006) e Osburn et al., (2009), em que estudaram o efeito da salinidade na fotodegradação da matéria orgânica dissolvida em águas naturais. Minor et al., (2006), no estudo efectuado adicionaram a uma porção de água de rio água do mar sintética com diferentes valores de salinidade, tendo verificado que a intensidade de fluorescência da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm diminuía mais lentamente durante a irradiação em soluções de salinidade elevada. Segundo estes investigadores a preservação desta banda pode ser devida ao efeito da força iónica

provocando na DOM inicial quando entra em contacto com soluções salinas, sofrendo alterações na conformação das moléculas provocando um “enrolamento”, o qual pode diminuir a reactividade das moléculas e por conseguinte diminuir a sua degradação ou devido à presença de iões metálicos, nomeadamente o Fe, que na presença do ião cloreto pode ficar menos disponível para intervir na fotodegradação da matéria orgânica. No presente trabalho usou-se DOM previamente isolada e purificada e adicionou-se apenas cloreto de sódio às soluções, pelo que a explicação proposta por Minor relativamente à presença de metais vestigiais como o ferro não é aplicável para o estudo presente.

Resultados contraditórios a estes foram obtidos por Grebel et al., (2009). Estes investigadores no seu estudo, verificaram um decréscimo de intensidade de fluorescência mais rápido em todos os comprimentos de onda, nomeadamente a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, na presença da água do mar sintética. Uma explicação plausível dada por estes investigadores para obterem resultados contraditórios aos descritos anteriormente deve-se ao facto destes terem utilizado recipientes de vidro, em vez de quartzo para a irradiação das soluções, provocando um decréscimo da fotólise directa. Estes investigadores excluíram a hipótese da força iónica afectar a degradação da DOM, uma vez que fizeram estudos em soluções de água doce, em soluções de água do mar sintética e em soluções de água do mar sintética onde os iões halogeneto foram substituídos por perclorato para manter a força iónica, verificando que nas soluções de água do mar na presença de cloretos observava-se uma diminuição mais acentuada da intensidade de fluorescência e não tendo observado essa acentuação de decréscimo de intensidade nas soluções de água do mar sem halogenetos.

Nos estudos referidos a banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm estava relacionada com matéria orgânica de natureza proteica, nomeadamente o triptofano, enquanto no presente trabalho a banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm está associada a estruturas típicas das lenhinas, que possuem estruturas fenólicas.

Uma explicação possível para os resultados apresentados no presente trabalho é a de que os radicais $\cdot\text{OH}$ sejam responsáveis pela fotodegradação das estruturas típicas de lenhina responsáveis pela banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, e que esses radicais por reagirem com os iões cloreto formando espécies reactivas de halogéneo, fiquem menos disponíveis para reagir com a matéria orgânica na presença de cloreto. As espécies reactivas de halogéneo formadas

podem reagir com a matéria orgânica dando origem a formação de compostos organoclorados.

Relativamente às bandas a $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e a $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm, na figura 4.10 observa-se a existência destas mesmas bandas bem definidas até às duas horas (t2h) de irradiação, mas com uma diminuição de intensidade em relação à amostra original. Após tempos mais prolongados de irradiação, aparece uma única banda na gama dos 320-370 nm, cuja intensidade diminui ao longo do tempo de irradiação.

Dos espectros da figura 4.10 pode-se ainda constatar a diminuição da intensidade de fluorescência das soluções de ácidos fúlvicos com cloreto ao longo do tempo de irradiação até ao tempo de seis horas (t6h).

Procedeu-se também ao estudo da razão entre as intensidades de fluorescência a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}=340$ nm (I_{280}/I_{340}), para verificar o efeito do ião Cl^- na degradação dos ácidos fúlvicos. Na figura 4.11 estão representadas as razões da intensidade de fluorescência I_{280}/I_{340} após os diferentes tempos de irradiação.

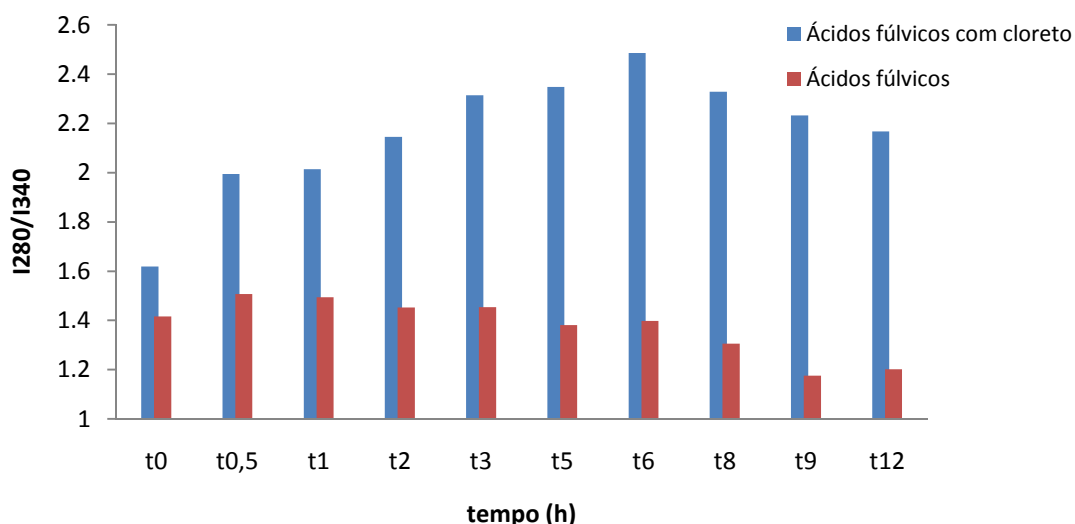


Figura 4. 11–Razão I_{280}/I_{340} nas soluções de ácidos fúlvicos com e sem cloreto após irradiação.

Até ao tempo de seis horas (t6h) verificou-se um aumento da razão, este aumento pode ser devido ao facto de haver uma preservação da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm na presença de

cloreto, enquanto a diminuição de intensidade a $\lambda_{\text{excitação}}=340$ nm é semelhante na ausência e presença de cloreto

4.2.1.4 – Estudo cinético

Uma vez que o modelo cinético de segunda ordem proporcionou uma melhor descrição dos dados experimentais das soluções de ácidos fúlvicos, as figuras a seguir mostram unicamente os ajustes correspondentes a este modelo. Como já se verificou no estudo dos ácidos fúlvicos só faz sentido calcular o declive do modelo cinético de segunda ordem ($I_0 \times K_2$) dos resultados experimentais referentes à banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm (tabela 4.3).

Na figura 4.12 encontram-se representados os resultados experimentais da intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ao longo do tempo de irradiação juntamente com os ajustes dos modelos cinéticos de segunda ordem, para os ácidos fúlvicos com e sem cloreto.

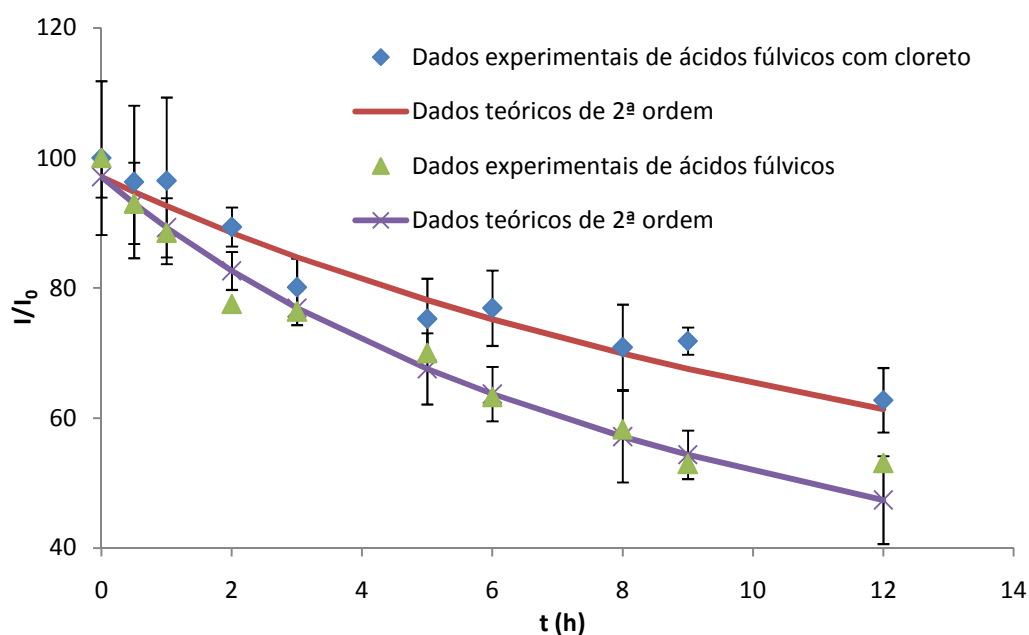


Figura 4. 12- Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo.

Como se pode ver na figura 4.12, o modelo cinético de segunda ordem ajusta razoavelmente bem os dados experimentais obtidos neste estudo, para ambas as soluções.

Ao comparar a diminuição da intensidade da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm dos ácidos fúlvicos na presença ou ausência do ião Cl^- , verifica-se que a banda em questão degrada mais na ausência de cloreto, como já se podia ver ao comparar os espectros da figura 4.10 com os da figura 4.3. Como já foi referido este facto pode-se devido à reacções dos radicais $\cdot OH$ com os iões cloreto, ficando menos disponíveis para reagir com as estruturas típicas de lenhina. Convém realçar que nos tempos iniciais (0,5, 1) de irradiação não se verifica alterações significativas na banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm na presença de cloreto.

Curiosamente pode-se observar que para tempos curtos de irradiação, verifica-se mesmo um ligeiro aumento da intensidade de fluorescência, o que poderá estar talvez relacionado com a formação de compostos intermediários organoclorados, o que constituirá um perigo adicional nos locais de descarga. A banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm é atribuída a estruturas típicas de lenhinas que contêm na sua formação grupos fenólicos. Segundo Calza et al., (2005) a degradação do fenol na presença de cloreto pode dar origem a compostos intermediários organoclorados.

Tabela 4. 3 - Valores dos declives do ajuste do modelo cinético de segunda ordem ($K_2 \cdot I_0$) e os coeficientes de correlação (R) dos ajustes cinéticos das soluções de ácidos fúlvicos com ausência ou presença de cloreto.

Banda 280 nm	
Ausência de Cl^-	Presença de Cl^-
$K_2 \times I_0$ (h^{-1})	$K_2 \times I_0$ (h^{-1})
(R)	(R)
9.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}
(0.991)	(0.959)

Pela análise dos declives do modelo cinético de segunda ordem ($I_0 \times K_2$) representados na tabela anterior, pode-se verificar que a banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm na ausência de cloreto possui um declive do modelo cinético de segunda ordem ($I_0 \times K_2$) de degradação maior, como já se tinha verificado anteriormente pela análise da Figura 4.12.

Em seguida as figuras 4.13 e 4.14 mostram, respectivamente, a diminuição da intensidade da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm dos ácidos fúlvicos na ausência ou presença de cloreto.

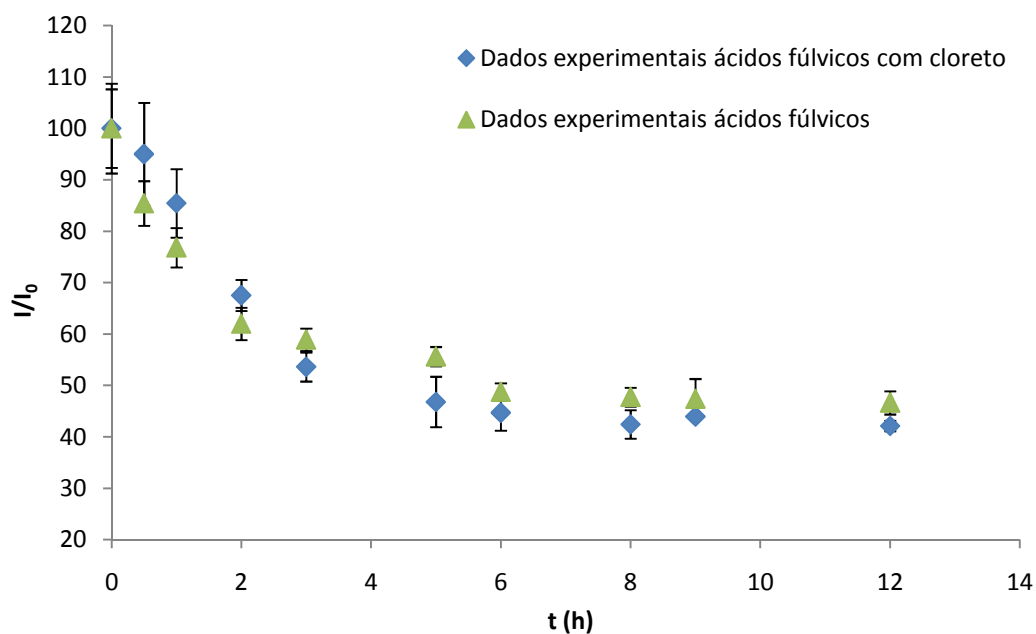


Figura 4. 13- Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm ao longo do tempo de irradiação.

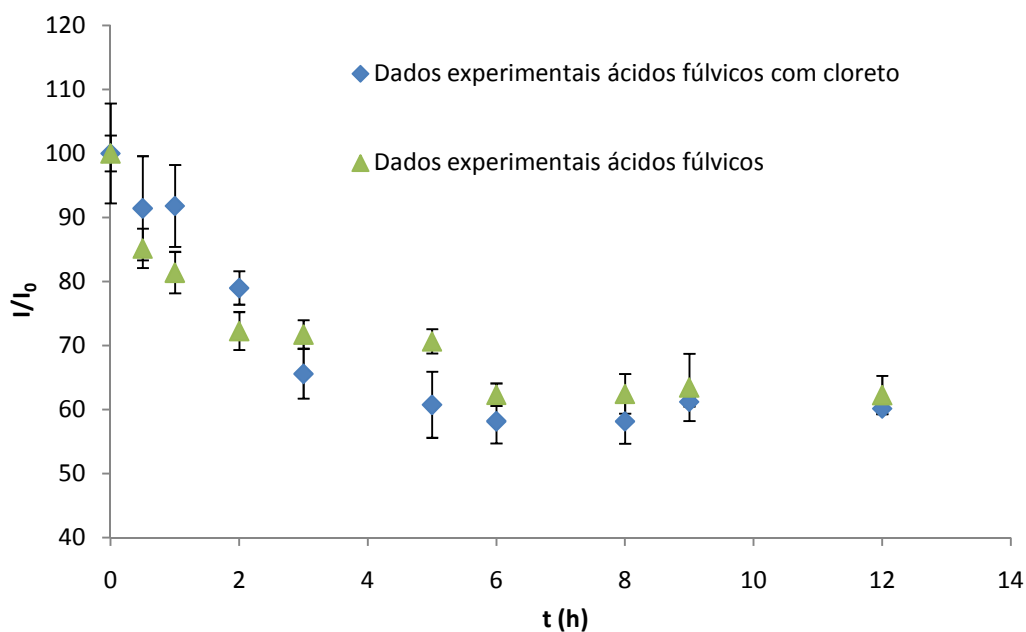


Figura 4. 14- Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm ao longo do tempo de irradiação.

Pela análise das figuras pode-se constatar que a diminuição da intensidade de fluorescência dos ácidos fúlvicos em estudo, tanto a $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm como a $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm, não se vê afectada pela presença de cloreto em solução.

4.2.2- Efeito do nitrato na fotodegradação dos ácidos fúlvicos

Neste subcapítulo pretende-se estudar o efeito do ião nitrato (NO_3^-) em solução aquosa, na fotodegradação dos ácidos fúlvicos provenientes da fábrica de pasta de papel Kraft.

As condições e o procedimento experimental deste subcapítulo para o estudo do efeito do ião nitrato são as mesmas que se usaram para estudar o efeito do ião cloreto.

4.2.2.1- Variação do pH das soluções de ácidos fúlvicos com nitrato associada à irradiação

O estudo da variação do pH das soluções de ácidos fúlvicos com nitrato também foi abordado nesta secção obtendo-se os mesmo resultados que os anteriores, uma diminuição do pH com a irradiação.

Tabela 4. 4 - Valores de pH das soluções irradiadas ao longo do tempo

Tempo de experiência (h)	pH inicial	pH final	ΔpH
Solução controlo	5.22	5.13	0.09
t0,5	5.22	5.07	0.15
t1	5.22	5.03	0.19
t2	5.22	5.01	0.21
t3	5.22	4.91	0.31
t5	5.22	4.73	0.49
t6	5.22	4.68	0.54
t8	5.22	4.65	0.57
t9	5.22	4.76	0.46
t12	5.22	4.85	0.37

Esta diminuição de pH, já foi referida anteriormente.

4.2.2.2 – Espectroscopia UV-Vis

A figura 4.15 apresenta os espectros de UV-visível de soluções de ácidos fúlvicos com o ião nitrato antes e após a irradiação.

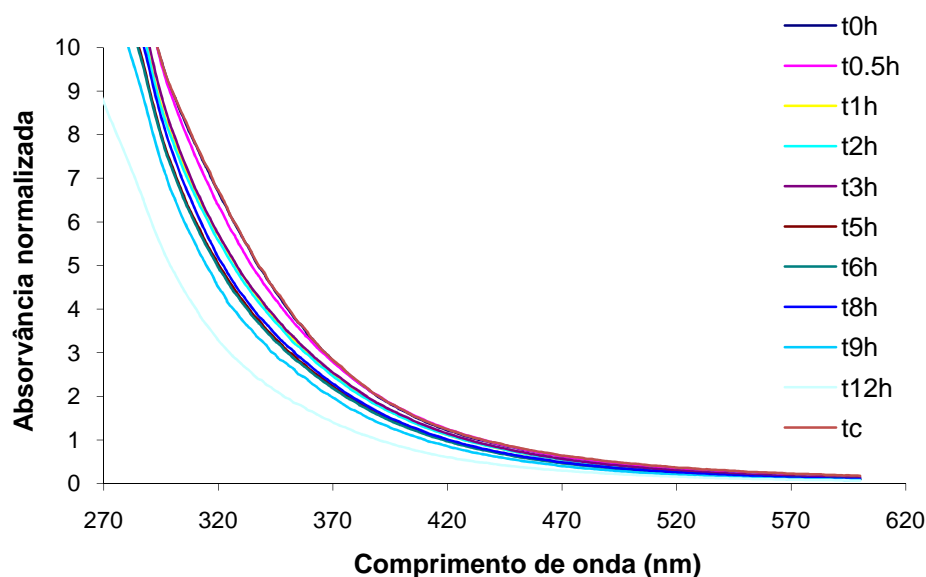


Figura 4. 15– Espectros de UV-Vis (270-600nm) das soluções de ácidos fúlvicos na presença de nitrato antes e depois da irradiação. (espectros normalizados em relação a concentração inicial da solução e ao percurso óptico da radiação).

Os espectros de UV-Vis evidenciados na figura 4.15 exibem um decréscimo da absorvância com o aumento do comprimento de onda e uma diminuição da absorptividade com o tempo de irradiação, essa diminuição não foi observada nas soluções controle. Numa análise mais atenta é possível verificar que não existem diferenças desta solução em questão com os estudos efectuados anteriormente.

Em seguida apresenta-se análise comparativa das razões de absorvância a dois comprimentos de onda, nomeadamente a razão E_2/E_3 (absorvância a 250 e 365 nm).

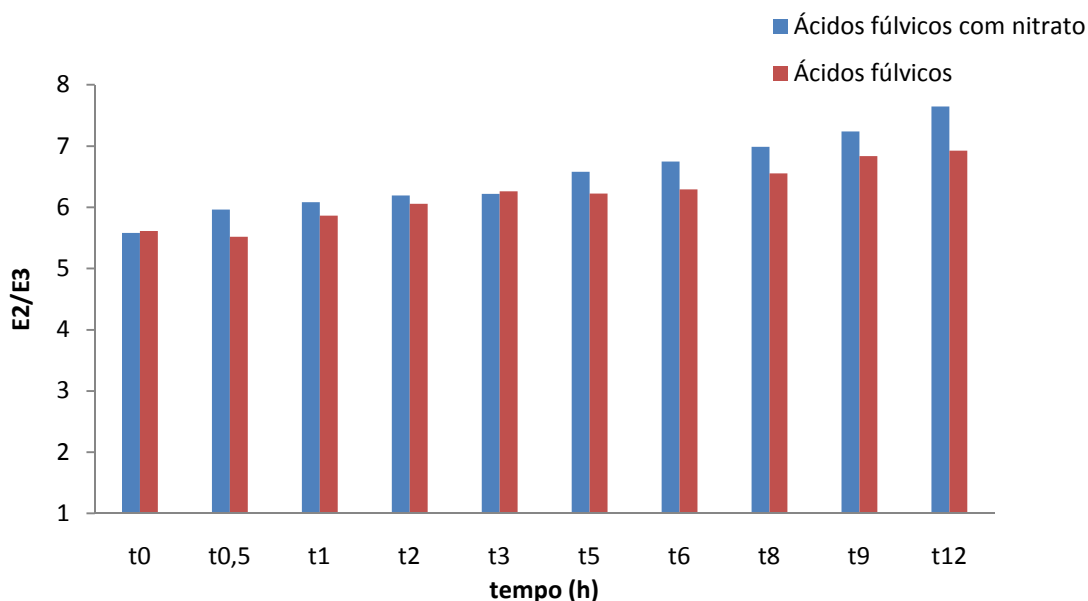


Figura 4. 16— Razão E_2/E_3 para as soluções de ácidos fúlvicos com nitrato e ácidos fúlvicos isolados antes e após a irradiação solar.

Como é possível observar na figura 4.16 a razão E_2/E_3 aumenta ao longo do tempo de irradiação, factor indicativo da diminuição do tamanho molecular dos compostos e da diminuição de aromaticidade.

Pode se verificar ainda que não existem diferenças significativas da razão E_2/E_3 de ácidos fúlvicos com a razão E_2/E_3 de ácidos fúlvicos na presença de nitrato. Resultados contraditórios com os de Minero e seus colaboradores (2007), que afirmam que a presença de nitratos acelera a fotodegradação da matéria orgânica existente nas águas superficiais.

4.2.2.3 – Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Os espectros síncronos de fluorescência para um $\Delta\lambda$ de 60nm das soluções dos ácidos fúlvicos com nitratos antes e após a irradiação estão apresentados na figura 4.17.

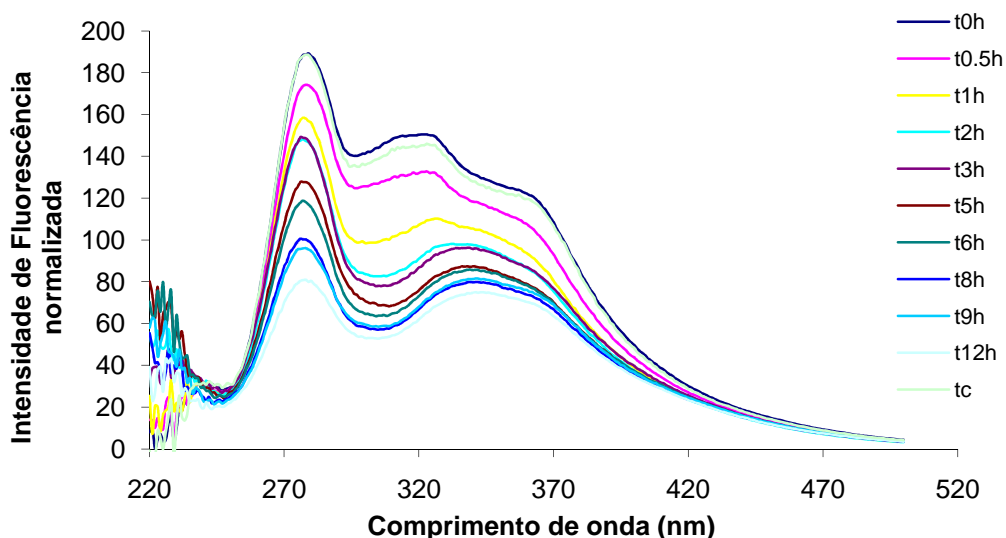


Figura 4. 17– Espectros de fluorescência molecular das soluções de ácidos fúlvicos na presença de nitrato inicial e após a irradiação (espectros normalizados em relação a concentração inicial das soluções)

Como se tem vindo a verificar, os espectros das soluções de ácidos fúlvicos na presença de nitrato evidenciam a presença de 3 bandas $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm. A intensidade destas três bandas, como também aconteceu no caso das soluções de ácidos fúlvicos, diminui progressivamente ao longo do tempo de irradiação para as soluções de ácidos fúlvicos com nitrato, à excepção da solução controlo.

No caso da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, esta diminui de intensidade com o número de horas de irradiação de maneira notória comparativamente com as outras bandas dos espectros. Esta diminuição é semelhante à diminuição observada na fotodegradação de ácidos fúlvicos na ausência de iões orgânicos (figura 4.3), ou seja, a presença de nitratos não parece afectar a fotodegradação das estruturas de lenhinas responsáveis pela fluorescência a 280 nm.

Em relação as duas outras bandas $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e a $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm a diminuição de intensidade de fluorescência é equivalente a degradação das soluções de ácidos fúlvicos, sendo mais um factor indicativo de que o ião nitrato não afecta a degradação dos ácidos fúlvicos, como acontecia na presença do ião cloreto.

No presente estudo, a partir dos espectros da figura 4.17, foram determinadas as razões entre as intensidades de fluorescência a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}=340$ nm (I_{280}/I_{340}). Na

figura 4.18, estão representadas essas razões de intensidade em função do tempo de irradiação para as soluções de ácidos fúlvicos na presença ou ausência de nitrato.

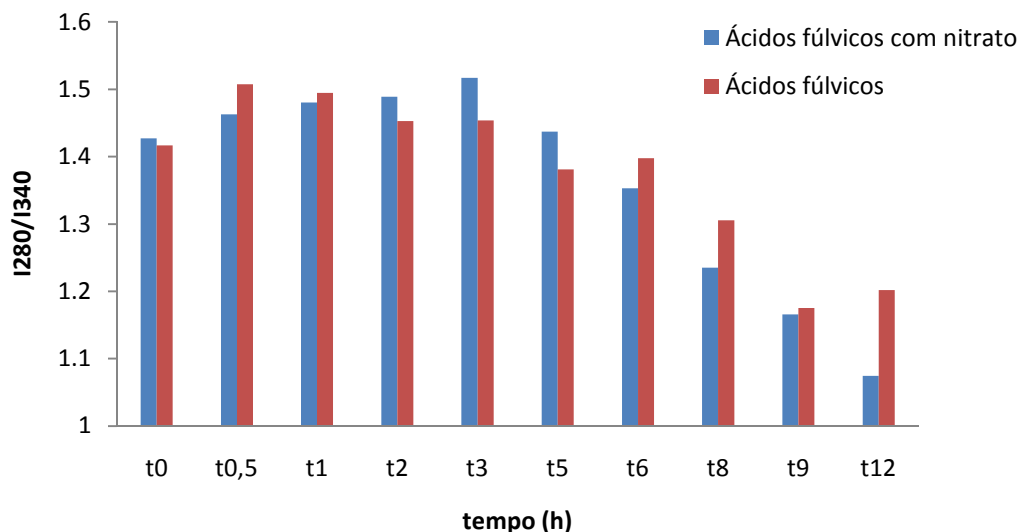


Figura 4. 18—Razão I_{280}/I_{340} nas soluções de ácidos fúlvicos com e sem nitrato após irradiação.

Pela visualização da figura 4.18, pode-se observar que, apesar dum ligeiro incremento ao longo do tempo de irradiação até o tempo de três horas (t3h), a razão I_{280}/I_{340} , vai diminuindo ao longo do tempo de irradiação o que aponta para a degradação preferencial de fluoróforos que fluorescem a 340 nm.

É também interessante notar que a razão I_{280}/I_{340} nas soluções de ácidos fúlvicos sem nitrato é muito semelhante à das soluções de ácidos fúlvicos com nitrato, ou seja, pode-se concluir mais uma vez que o ião nitrato não afecta o processo de fotodegradação dos ácidos fúlvicos extraídos da fábrica de pasta de papel Kraft.

4.2.2.4 – Estudo cinético

Na figura que se segue, encontra-se representado os resultados experimentais da intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ao longo do tempo de irradiação, ajustados ao modelo cinético de segunda ordem.

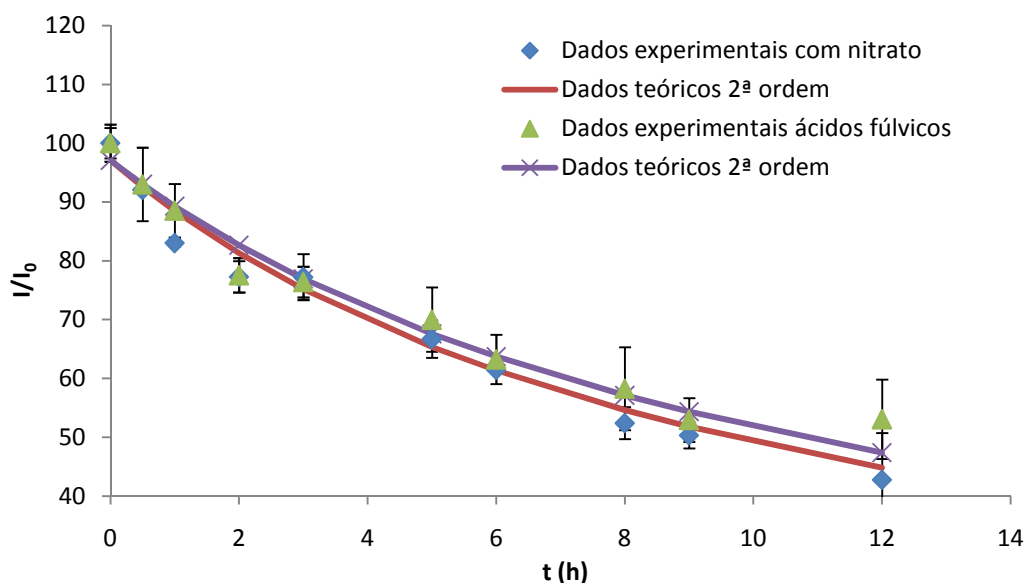


Figura 4. 19– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo.

Observando os resultados obtidos é possível verificar claramente que a diminuição da intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm dos ácidos fúlvicos na presença ou ausência de nitratos é praticamente igual, concluindo assim que o íon nitrato não têm qualquer efeito na fotodegradação da banda em questão. Verifica-se também que o modelo cinético de 2ª ordem utilizado ajusta satisfatoriamente os resultados experimentais obtidos.

Na tabela seguinte encontram-se os valores dos declive do modelo cinético de segunda ordem ($I_0 \times K_2$) e o coeficiente de correlação da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm.

Tabela 4. 5 - Valores dos declives do ajuste do modelo cinético de segunda ordem ($K_2 \times I_0$) e os coeficientes de correlação (R) dos ajustes cinéticos das soluções de ácidos fúlvicos com ausência ou presença de nitrato.

Banda 280 nm	
Ausência de NO_3^-	Presença de NO_3^-
$K_2 \times I_0 (\text{h}^{-1})$	$K_2 \times I_0 (\text{h}^{-1})$
(R)	(R)
9.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}
(0.991)	(0.991)

Como se pode verificar pela tabela anterior os declives do modelo cinético de segunda ordem ($I_0 \times K_2$) não diferem muito entre si, o que comprova a similaridade da degradação da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm na presença e ausência de nitrato.

Estudo semelhante foi realizado para a banda $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm. Os resultados experimentais com os respectivos ajustes cinéticos das soluções de ácidos fúlvicos com ou sem nitrato estão apresentados na figura 4.20 e 4.21. Nestas bandas não se efectua o cálculo dos declives do modelo cinético de segunda ordem ($I_0 \times K_2$), porque como já foi referido anteriormente não se obtiveram regressões lineares que se ajustassem adequadamente aos modelos cinéticos propostos.

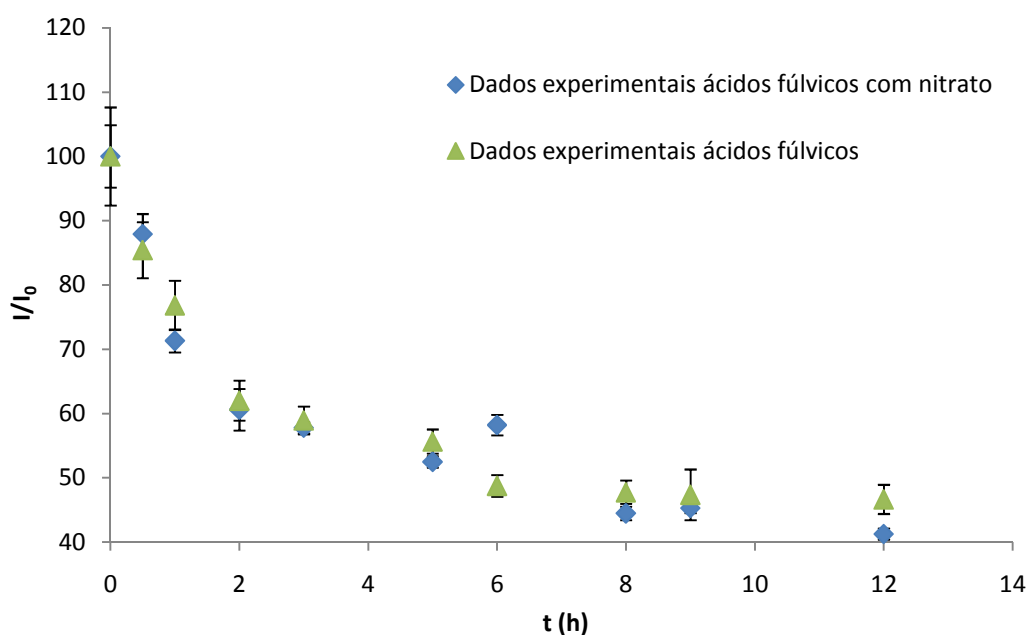


Figura 4. 20– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm ao longo do tempo de irradiação com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo.

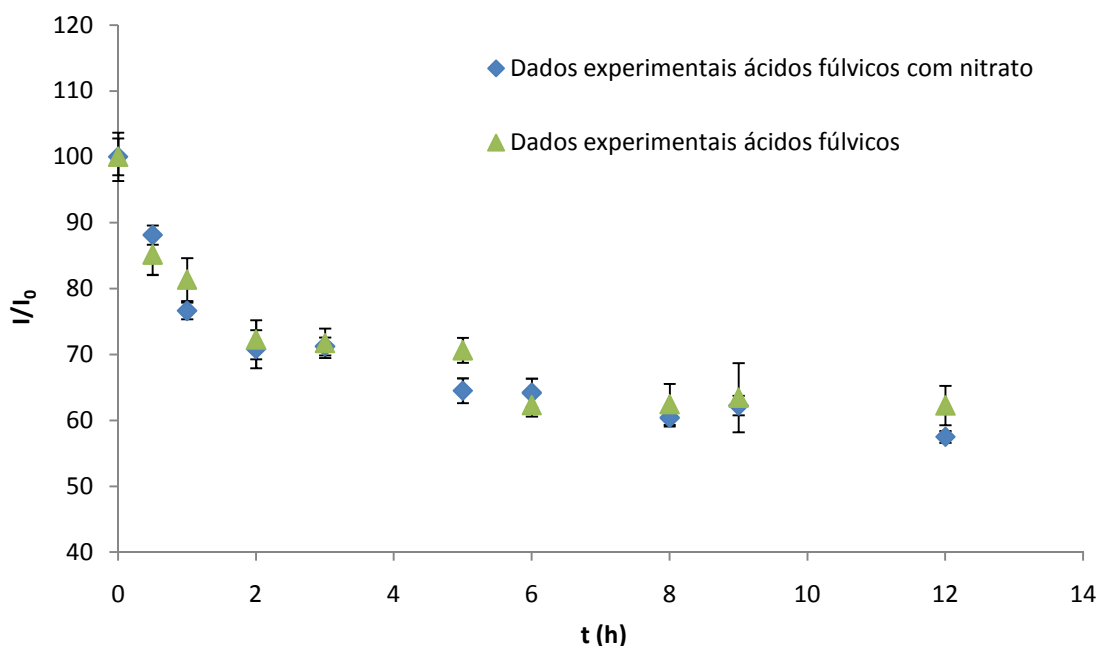


Figura 4. 21– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm ao longo do tempo de irradiação com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo.

Como se pode verificar os resultados experimentais são análogos aos obtidos para a banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, ou seja, a diminuição da intensidade de fluorescência da banda $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm é praticamente igual nas soluções de ácidos fúlvicos com e sem nitrato.

A intensidade de degradação das bandas em questão é mais significativa nos primeiros tempos de irradiação (t6h) a partir dos quais a intensidade foi estabilizando a volta dum valor de equilíbrio.

4.3 – Efeito do pH

Os efluentes das fábricas de pasta de papel ao serem lançados em águas naturais sejam águas doces ou salgadas, para além de aumentarem o grau de toxicidade e de conferirem coloração às águas receptoras, também alteram as propriedades da matéria orgânica dissolvida nessas águas. No entanto, a evolução dos efluentes, nomeadamente, da fracção húmica, pode ver-se alterada conforme a sua descarga seja feita em cursos fluviais ou no mar.

No subcapítulo 4.1 demonstrou-se que a presença do ião cloreto em água afectava à fotodegradação de ácidos fúlvicos extraídos de efluentes da fabricação de pasta de papel Kraft. No presente subcapítulo, uma vez que variações de pH podem afectar os processos de fotodegradação (Seiss et al., 2000; Wu et al.,; Brinkman and Frimmel., 2003; Zhang et al., 2007 e Coiford et al., 2009) e que as águas marinhas têm um pH=8, o objectivo estende-se a caracterização do efeito deste pH na fotodegradação dos ácidos fúlvicos extraídos dos efluentes da fabricação de pasta de papel Kraft. Para isso, o pH inicial das soluções de ácidos fúlvicos foi ajustado a pH=8 com solução de NaOH (0.01M).

4.3.1 – Efeito de pH na fotodegradação dos ácidos fúlvicos

A primeira fase deste subcapítulo consiste em estudar o efeito do pH na fotodegradação dos ácidos fúlvicos provenientes dos efluentes de uma fábrica Kraft de papel.

4.3.1.1 – Variação do pH da solução de ácidos fúlvicos associada à irradiação

Neste estudo os valores de pH das soluções de ácidos fúlvicos com ajuste a pH=8 foram medidos antes e depois da irradiação. Os valores são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 4. 6 - Valores de pH das soluções de ácidos fúlvicos irradiadas ao longo do tempo

Tempo da experiência (h)	pH inicial	pH final	Δ pH
Solução controlo	7.90	6.51	1.30
t0,5	7.90	5.92	2.00
t1	7.90	5.57	2.33
t2	7.90	5.62	2.28
t3	7.90	5.76	2.14
t5	7.90	5.50	2.40
t6	7.90	5.75	2.15
t8	7.90	5.46	2.44
t9	7.90	5.48	2.42
t12	7.90	5.70	2.20

A análise dos resultados apresentados na tabela permite observar que existe uma diminuição mais acentuada de pH das soluções após o processo de irradiação.

Para além das razões apontadas anteriormente para este decréscimo, Brinkman and Frimmel, (2003) sugeriram que o decréscimo de pH observado em soluções irradiadas podia ser devido ao facto de as soluções não terem sido tamponizadas, havendo alterações do pH devido à dissolução do dióxido de carbono existente no ar.

4.3.1.2 – Espectroscopia de UV-Vis

A figura 4.22 apresenta os espectros de UV-Vis das soluções de ácidos fúlvicos com o ajuste de pH=8, a diferentes tempos de irradiação.

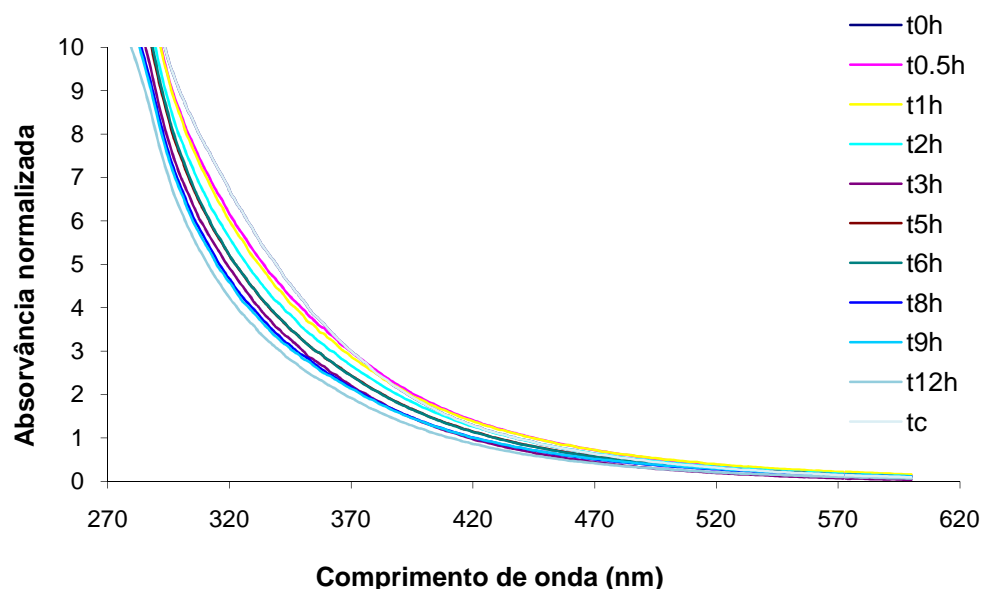


Figura 4.22– Espectros de UV-Vis (270-600nm) das soluções de ácidos fúlvicos com ajuste de pH=8 antes e depois da irradiação. (espectros normalizados em relação a concentração inicial da solução e ao percurso óptico da radiação).

Por observação dos espectros de UV-Vis das soluções de ácidos fúlvicos com ajuste de pH, pode verificar-se que absorvância diminui uniformemente com o aumento do comprimento de onda, como também já se tinha verificado nas soluções de ácidos fúlvicos sem ajuste de pH. Esta tendência, como já foi referido é característica das substâncias húmicas (Senesi et al., 1989).

Relativamente aos espectros de UV-Vis das soluções de ácidos fúlvicos (pH=8), verifica-se um decréscimo de absorvância ao longo do tempo de irradiação, que não foi observada nas

soluções controlo, como também aconteceu para as soluções de ácidos fúlvicos a pH=5 (figura 4.1)

Wu e seus colaboradores (2005) efectuaram um estudo de fotodegradação da matéria orgânica dissolvida (DOM) em diferentes cursos de água, onde investigaram as alterações ocorridas nos espectros durante a irradiação de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos a diferentes valores de pH (4, 6 e 8). Independentemente do pH estes investigadores observaram uma diminuição da absorvância, da concentração DOC ao longo do tempo de irradiação, no entanto esta diminuição era mais acentuada para as soluções com pH mais baixo. Estes resultados foram análogos aos obtidos neste estudo para a banda com comprimento de onda de excitação 280nm, concluindo que o decréscimo de pH acelera a fotodegradação da matéria orgânica dissolvida responsável por esta banda.

A figura seguinte mostra a comparação da razão E_2/E_3 das soluções de ácidos fúlvicos sem ajuste de pH (pH=5) e das mesmas soluções com pH inicial ajustado (pH=8).

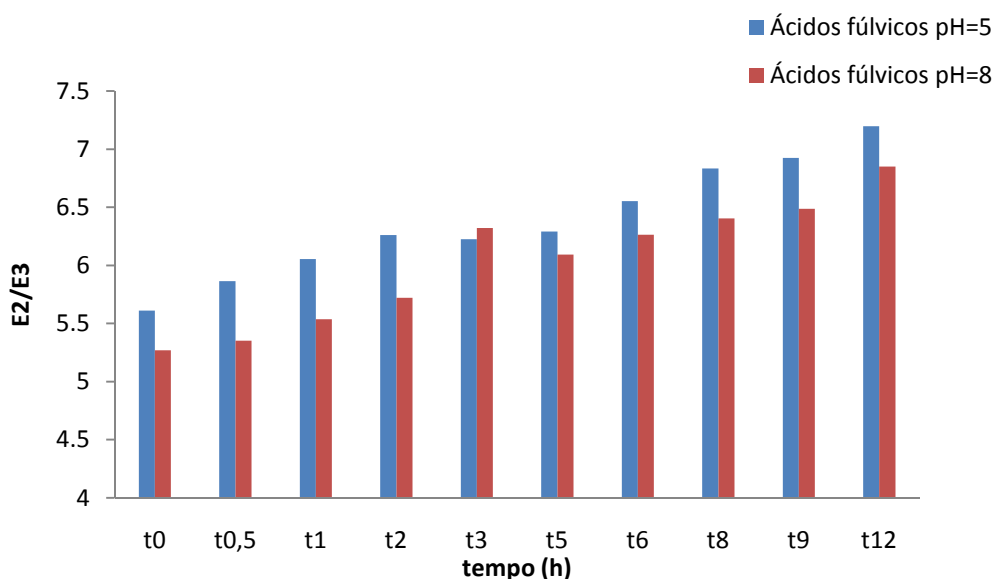


Figura 4. 23 – Razão E_2/E_3 para as soluções de ácidos fúlvicos, com e sem ajuste do pH inicial, antes e após irradiação solar.

Como se pode verificar pela figura 4.23 a razão E_2/E_3 é diferente a pH=5 e pH=8, devido ao efeito do pH no grau de ionização das configurações das moléculas. Verificou-se ainda um aumento da razão E_2/E_3 ao longo do tempo de irradiação para as soluções de ácidos fúlvicos, com e sem ajuste de pH. Este aumento, como já foi exposto, tem sido relacionado com uma

diminuição da aromaticidade e do tamanho molecular dos ácidos fúlvicos em soluções associado à irradiação. Por outro lado, na figura 4.23 podemos verificar que a razão E_2/E_3 das soluções de ácidos fúlvicos (pH=5) é ligeiramente superior a razão E_2/E_3 das soluções de ácidos fúlvicos ajustados a pH=8 tanto antes como após irradiação dos ácidos fúlvicos. É de esperar que as alterações de pH alterem o grau de ionização dos ácidos fúlvicos e portanto a distribuição electrónica das moléculas, modificando por isso os espectros de UV-Vis.

4.3.1.3 – Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Os espectros síncronos de fluorescência para um $\Delta\lambda$ de 60nm das soluções de ácidos fúlvicos ajustadas a pH=8, antes e após a irradiação estão apresentados na figura 4.24.

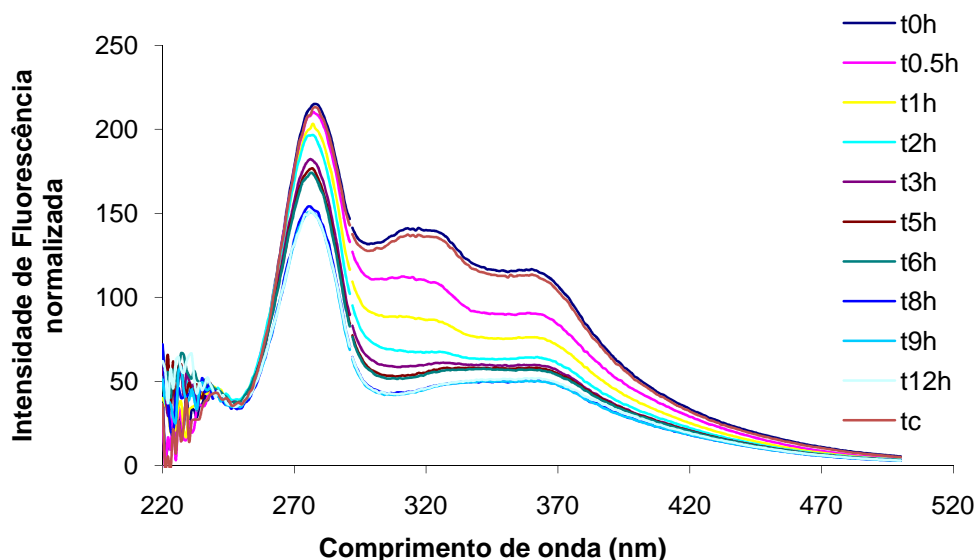


Figura 4.24— Espectros de fluorescência molecular das soluções de ácidos fúlvicos com ajuste de pH=8 inicial e após a irradiação (espectros normalizados em relação a concentração inicial das soluções)

Os espectros de fluorescência da figura 4.24 evidenciam, como no caso das soluções de ácidos fúlvicos a pH=5 (figura 4.3), a existência de 3 bandas bem definidas nas soluções antes de irradiação: $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, a $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e a $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm.

Ao longo da irradiação verifica-se uma diminuição nítida da intensidade de fluorescência que não se observa na solução controlo. De qualquer maneira, as três bandas referidas são visíveis até 2 h após irradiação. Para tempos de irradiação superiores, as bandas a $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e a $\lambda_{\text{excitação}}=360$ dão lugar a uma banda única na gama 320-370 nm. Como

acontecia no caso das soluções de ácidos fúlvicos sem ajuste inicial de pH (figura 4.3). A banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, sofre uma diminuição da sua intensidade ao longo do tempo de irradiação. Comparativamente com as soluções de ácidos fúlvicos sem ajuste de pH, pode-se verificar que a banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm degrada menos nas soluções de ácidos fúlvicos com ajuste do pH inicial (pH=8). Relativamente as restantes bandas verifica-se uma maior degradação nas soluções a pH=8. Estes resultados estão em desacordo com os resultados obtidos por Wu et al., (2005). Em que verificou maior degradação em condições ácidas.

Contudo é interessante notar que não existem diferenças entre as soluções iniciais de ácidos fúlvicos com pH=5 (figura 4.3), com as soluções iniciais de ácidos fúlvicos presentes nesta figura (pH=8). Factor indicativo de que as alterações que ocorrem nos espectros de fluorescência associadas à irradiação são afectadas pelo pH inicial da solução de ácidos fúlvicos.

No presente estudo, a partir dos espectros da figura 4.25, foram determinadas as razões entre as intensidades de fluorescência a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}=340$ nm (I_{280}/I_{340}). Na figura 4.25 representa estas razões da intensidade de fluorescência para as soluções de ácidos fúlvicos a pH=8 e a pH=5.

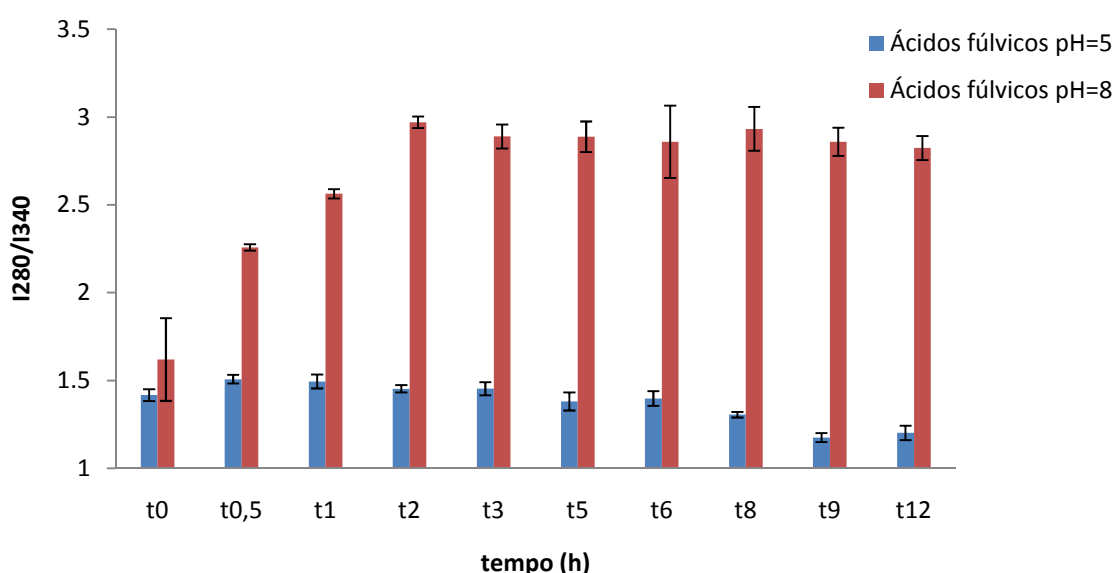


Figura 4. 25 –Razão I_{280}/I_{340} nas soluções de ácidos fúlvicos com e sem ajuste de pH após irradiação.

Da análise da figura 4.25 são evidentes as diferenças entre a razão I_{280}/I_{340} das soluções de ácidos fúlvicos com pH=5 com as soluções de ácidos fúlvicos com pH=8.

Para as soluções de ácidos fúlvicos com pH=8 observa-se um aumento da razão ao longo do tempo de irradiação, enquanto que para as soluções com pH=5, observa-se uma ligeira diminuição da mesma. Estas diferenças apontam para uma maior preservação das estruturas típicas de lenhinas durante a irradiação das soluções de ácidos fúlvicos a pH=8. Como se pode verificar a razão I_{280}/I_{340} no tempo zero (t0h) não possui diferenças significativas entre as soluções a pH=8 e a pH=5, o que confirma que as alterações que ocorrem nos compostos ao longo do tempo de irradiação são afectadas pelo pH das soluções.

4.3.1.4 – Estudo cinético

A figura 4.26 apresenta os resultados experimentais da intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm das soluções de ácidos fúlvicos pH=8 e a pH=5 ajustados ao modelo cinético de segunda ordem.

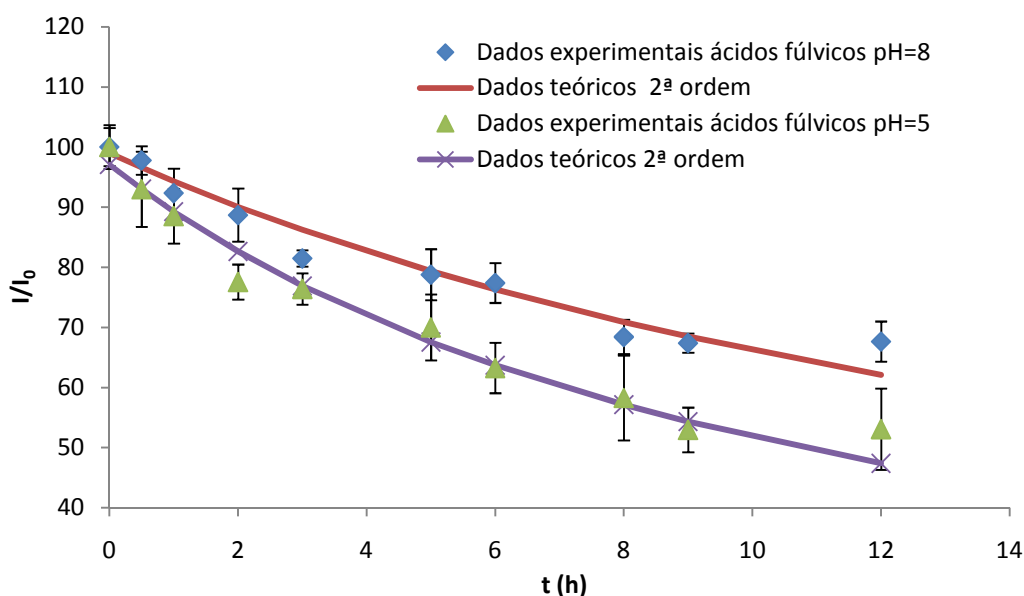


Figura 4.26– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem.

Como se pode verificar existe um decréscimo de intensidade de fluorescência da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm em ambas as soluções de ácidos fúlvicos ao longo do tempo de irradiação.

No entanto a banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm decresce mais a pH=5 como já se tinha verificado anteriormente. Em ambos os casos, o decréscimo de intensidade é mais acentuado nos primeiros tempos de irradiação. Relativamente a esta banda pode-se concluir que o modelo cinético de segunda ordem ajusta satisfatoriamente os resultados experimentais.

No estudo efectuado por Wu et al, os resultados dele sugeriram que as moléculas que absorvem e fluorescem em comprimentos de onda à volta dos 280 nm, são fluoróforos mais fotossensíveis à irradiação por causa da diminuição do pH, provavelmente indicando que as fracções aromáticas desempenham um papel significativo no reforço da fotodegradação da DOM em águas.

Em seguida encontram-se tabelados os declives do modelo cinético de segunda ordem ($I_0 \times K_2$) e os coeficientes de correlação (R) dos ajustes cinéticos apresentados anteriormente.

Tabela 4. 7 - Valores dos declives do ajuste do modelo cinético de segunda ordem ($K_2 \cdot I_0$) e os coeficientes de correlação (R) dos ajustes cinéticos das soluções de ácidos fúlvicos.

Banda 280 nm	
pH=5	pH=8
$K_2 \times I_0$ (h^{-1})	$K_2 \times I_0$ (h^{-1})
(R)	(R)
9.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}
(0.991)	(0.994)

Pela análise dos resultados apresentados na tabela 4.7 pode-se concluir que se obtêm boas correlações para a banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ($R^2 \geq 0.95$) que confirmam a qualidade dos ajustes do modelo de segunda ordem observados na figura 4.26. Relativamente aos declives do modelo cinético de segunda ordem ($I_0 \times K_2$) pode-se verificar que se obtêm valores superiores para as soluções com pH=5, o que provoca uma maior degradação desta banda a este comprimento de onda.

Nas figuras a seguir, encontra-se representada a intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e da banda $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm, respectivamente, ao longo do tempo de irradiação das soluções de

ácidos fúlvicos a pH=8 e a pH=5 ajustados ao modelo cinético de segunda ordem. Pelos motivos já apresentados anteriormente neste estudo não se faz o cálculo dos declives do modelo cinético de segunda ordem ($I_0 \times K_2$) destas bandas.

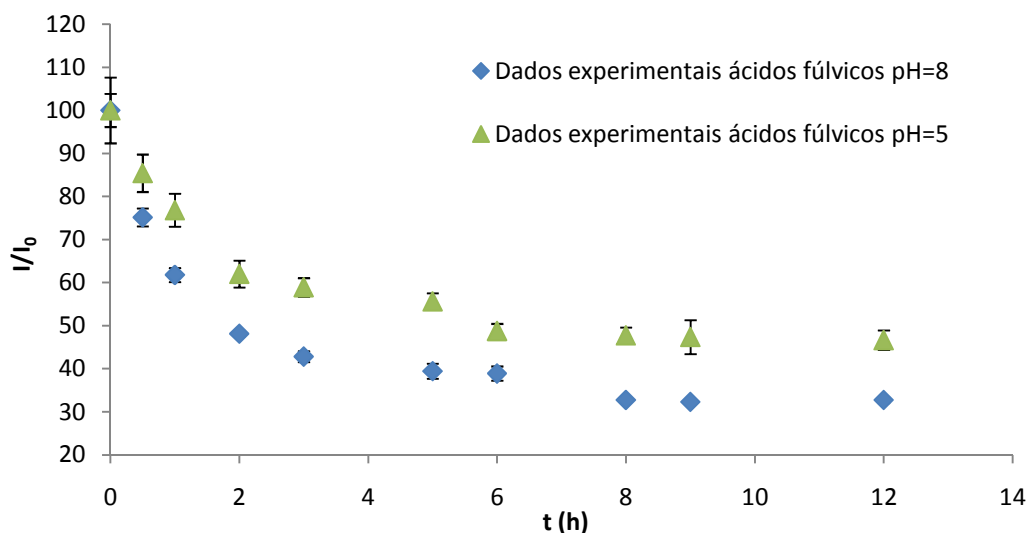


Figura 4.27– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem

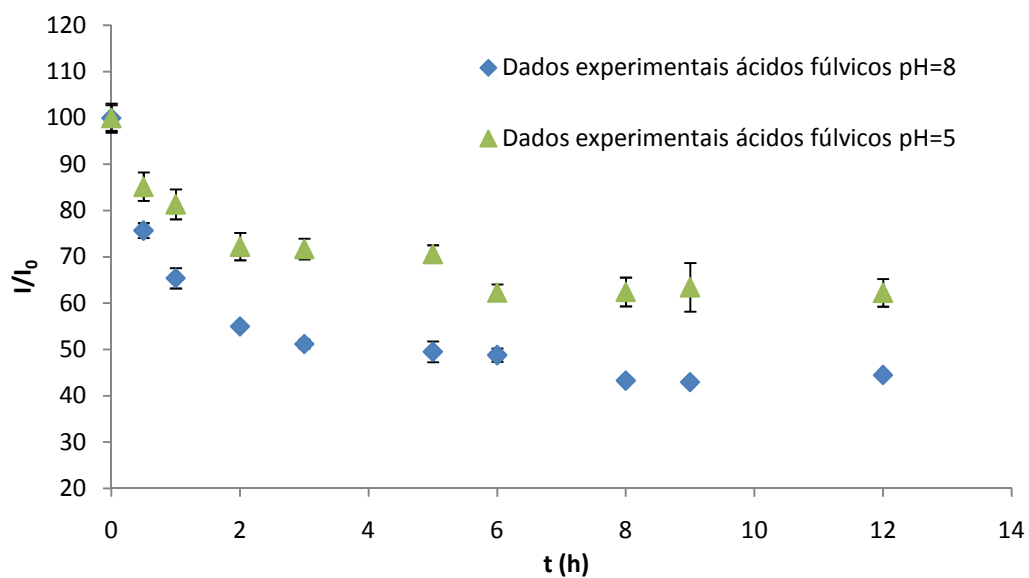


Figura 4.28– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem.

Como se pode observar nas figuras 4.27 e 4.28, ocorre uma diminuição de intensidade das bandas correspondentes tanto nas soluções de ácidos fúlvicos a pH=8 como naquelas a pH=5. No entanto, ao contrário do que acontecia para a banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, verifica-se que as bandas $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm sofrem uma degradação mais acentuada a pH=8 do que a pH=5.

4.4 – Efeito do pH na presença dos iões

A segunda fase deste capítulo consiste em estudar o efeito do ajuste das soluções de ácidos fúlvicos a pH=8 na presença dos iões cloreto (Cl^-) e nitrato (NO_3^-).

4.4.1 – Efeito do pH na presença de cloreto

4.4.1.1 – Variação do pH de ácidos fúlvicos associada à irradiação na presença de cloreto

Neste estudo os valores de pH das soluções de ácidos fúlvicos na presença de cloreto e com ajuste de a pH=8 foram medidos antes e depois da irradiação. Os valores são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 4. 8 - Valores de pH das soluções com cloretos irradiadas ao longo do tempo.

Tempo de experiência (h)	pH inicial	pH final	Δ pH
Solução controlo	8.20	7.11	1.09
t0,5	8.20	5.79	2.41
t1	8.20	5.82	2.98
t2	8.20	5.85	2.35
t3	8.20	5.84	2.36
t5	8.20	5.96	2.24
t6	8.20	6.04	2.16
t8	8.20	6.15	2.05
t9	8.20	6.13	2.07
t12	8.20	6.09	2.11

Os resultados obtidos são análogos aos obtidos na ausência de cloreto (tabela 4.6), ocorrendo também uma diminuição de pH após a irradiação. Os motivos desta diminuição já foram descritos anteriormente.

4.4.1.2 - Espectroscopia de UV-Vis

Os espectros de UV-Vis das soluções de ácidos fúlvicos ajustados a pH=8 encontram-se representados na figura seguinte.

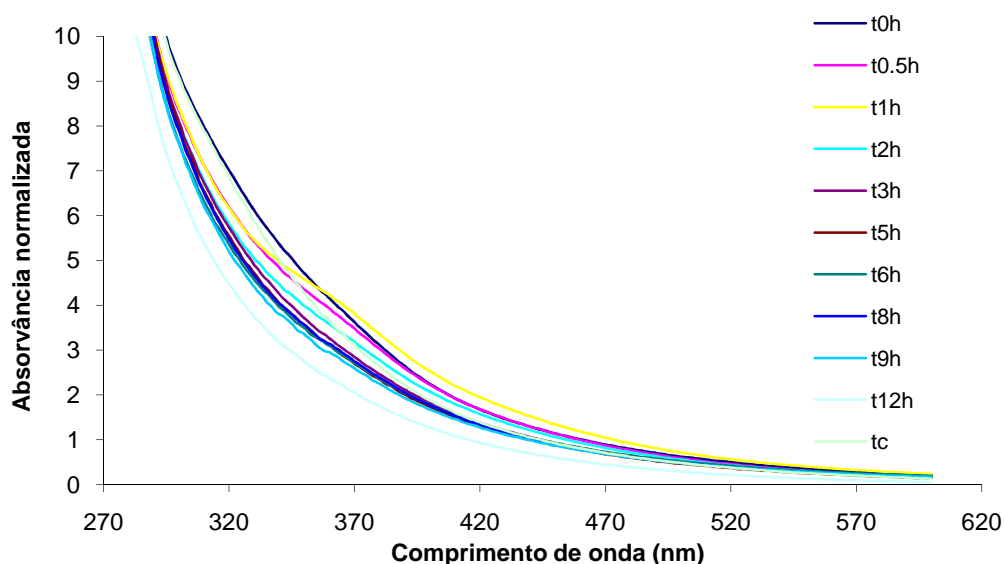


Figura 4.29 – Espectros de UV-Vis (270-600nm) das soluções de ácidos fúlvicos na presença de cloreto com ajuste de pH=8 antes e depois da irradiação. (espectros normalizados em relação a concentração inicial da solução e ao percurso óptico da radiação).

Os espectros evidenciados na figura 4.29 são análogos não só aos obtidos para as soluções de ácidos fúlvicos com cloretos sem ajuste de pH (pH=5), de ácidos fúlvicos com ajuste a pH=8 mas também aos obtidos para as substâncias húmicas naturais, a absorvância decrescendo uniformemente para comprimentos de onda maiores. Pela análise da figura anterior não se observam diferenças em relação as soluções de ácidos fúlvicos com a pH=5, sendo assim efectuou-se o estudo da razão E_2/E_3 para se verificar se houve alterações provocadas pelo processo de irradiação.

A razão E_2/E_3 das substâncias de ácidos fúlvicos com cloreto a pH=5 e a pH=8 encontram-se representados na figura seguinte.

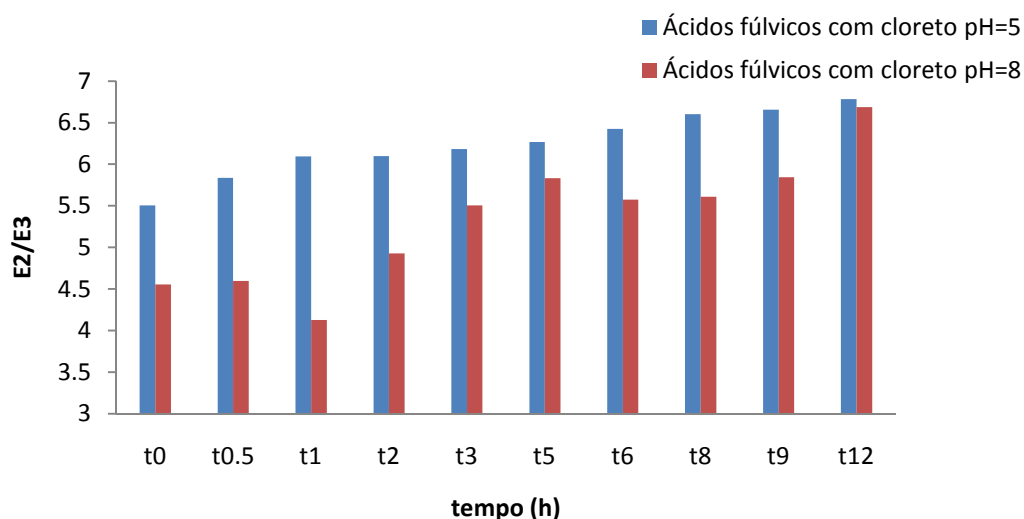


Figura 4.30 – Razão E_2/E_3 para as soluções de ácidos fúlvicos com cloreto com a pH=5 e a pH=8, antes e após a irradiação solar.

Da interpretação da figura 4.30 pode-se concluir que nas soluções de ácidos fúlvicos a pH=5 e na presença de cloreto a razão E_2/E_3 tem um incremento gradual ao longo do tempo de irradiação, tendência esta que não é tão clara para as soluções de ácidos fúlvicos pH=8 e na presença de cloreto.

4.4.1.3 – Espectroscopia Fluorescência Molecular

Os espectros síncronos de fluorescência molecular das soluções de ácidos fúlvicos com cloretos com ajuste a pH=8 encontram-se representados na figura 4.31.

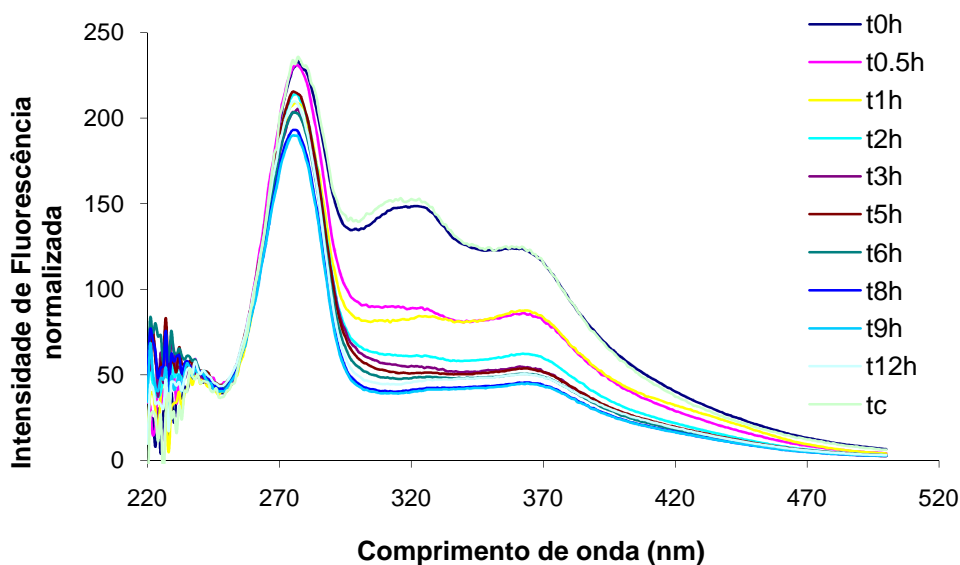


Figura 4.31 - Espectros de fluorescência molecular das soluções de ácidos fúlvicos na presença de cloreto com ajuste de pH=8 das soluções inicial e após a irradiação (espectros normalizados em relação a concentração inicial das soluções)

Como se tem vindo a verificar também nos espectros de fluorescência molecular, as soluções de ácidos fúlvicos na presença de cloreto apresentam 3 bandas bem definidas: $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, a $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e a $\lambda_{\text{excitação}}=360$. Por outro lado, verifica-se que a solução controlo de ácidos fúlvicos com cloretos com ajuste a pH=8 não sofre alterações ao longo do tempo de irradiação.

A partir dos espectros da figura 4.31, realizou-se o cálculo da razão I_{280}/I_{340} . Os resultados obtidos encontram-se representados em seguida.

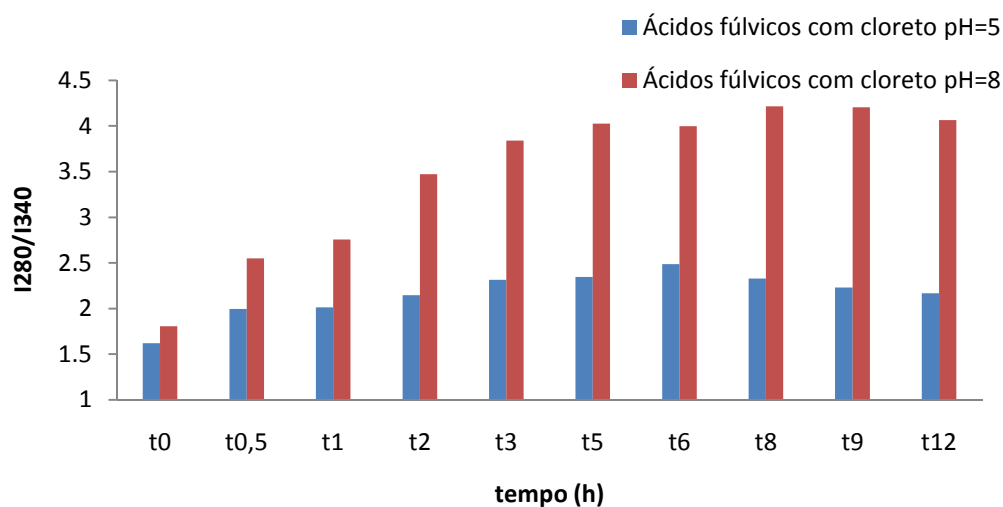


Figura 4.32 -Razão I_{280}/I_{340} nas soluções de ácidos fúlvicos com cloreto com e sem ajuste de pH após irradiação.

Como se pode comprovar pela figura 4.32, a razão correspondente as soluções de ácidos fúlvicos na presença de cloreto a pH=8 não diferem da obtida a pH=5 entre si antes da irradiação ($t=0$ h). Após a irradiação, verificou-se um incremento da razão I_{280}/I_{340} a ambos pH, mas mais acentuado no caso das soluções de ácidos fúlvicos na presença de cloreto a pH=8, confirmando as alterações espectrais observadas na figura 4.31 comparativamente àquelas na figura 4.24.

4.4.1.4 – Estudo cinético

Na figura que se segue encontram-se representados os resultados experimentais correspondentes a intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm das soluções de ácidos fúlvicos com cloreto a pH=8 e a pH=5 ao longo do tempo de irradiação ajustados ao modelo cinético de segunda ordem.

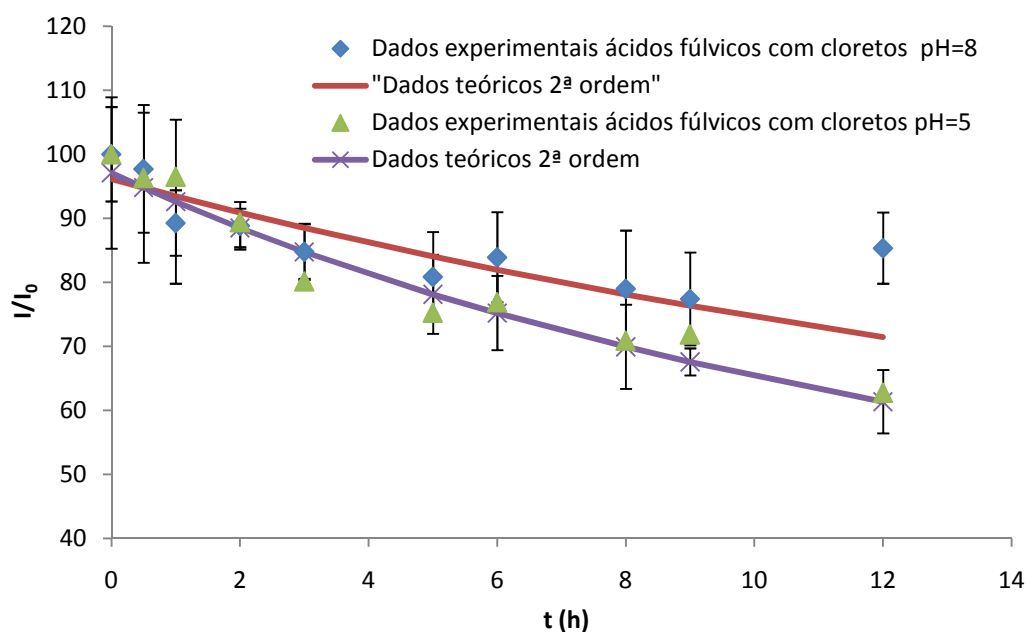


Figura 4.33 – Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem.

Pela análise da figura 4.33 pode-se verificar que nos instantes iniciais de irradiação as variações de pH não afectam a degradação da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm. Relativamente aos

tempos finais de irradiação observa-se uma maior degradação nas soluções sem ajuste de pH. Este facto pode ser devido aos compostos de lenhina que ficam mais resistentes a degradação na presença do ião cloreto.

Em seguida encontram-se tabelados os declives do modelo cinético de segunda ordem ($I_0 \times K_2$) e os coeficientes de correlação (R) dos ajustes cinéticos apresentados anteriormente.

Tabela 4. 9 - - Valores dos declives do ajuste do modelo cinético de segunda ordem ($K_2 \cdot I_0$) e os coeficientes de correlação (R) dos ajustes cinéticos das soluções de ácidos fúlvicos na presença de cloreto, com ajuste de pH=8.

Banda 280 nm	
pH=5 (Cl^-)	pH=8 (Cl^-)
$K_2 \times I_0$ (h^{-1})	$K_2 \times I_0$ (h^{-1})
(R)	(R)
4.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}
(0.927)	(0.942)

Como se pode verificar pela tabela anterior, os ajustes cinéticos ajustam razoavelmente aos resultados experimentais. Relativamente a constante cinética verifica-se uma ligeira diferença, no entanto a banda a $\lambda_{excitação}=280$ nm a pH=8 possui um declive do modelo cinético de segunda ordem ($I_0 \times K_2$) menor.

Nas figuras 4.34 e 4.35 estão representados, respectivamente, os valores experimentais de intensidade da banda $\lambda_{excitação}=320$ nm e da banda $\lambda_{excitação}=360$ nm das soluções de ácidos fúlvicos com cloreto a pH=8 e a pH=5 ao longo do tempo de irradiação ajustados ao modelo cinético de segunda ordem

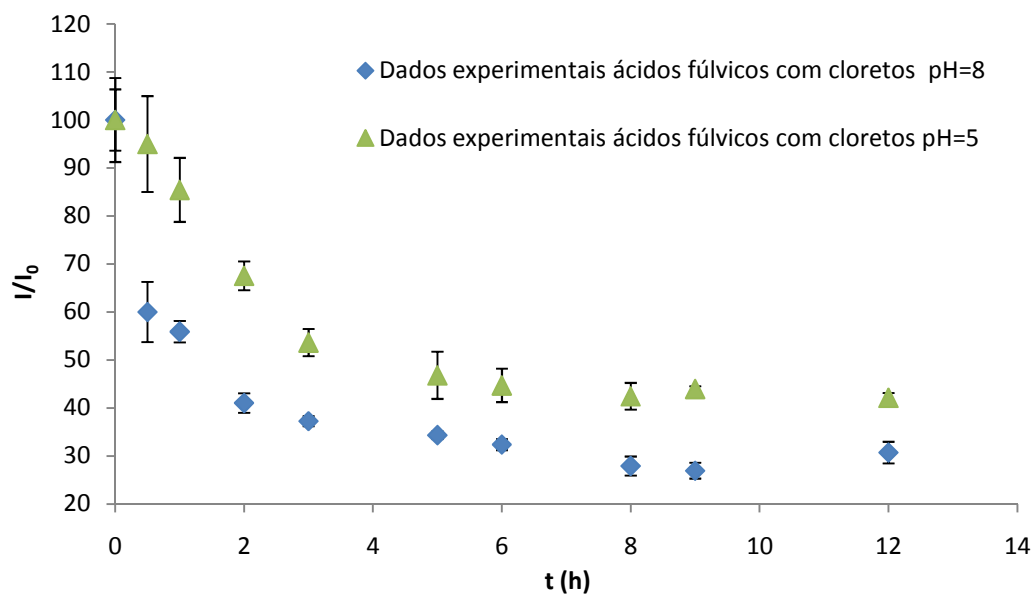


Figura 4.34– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem.

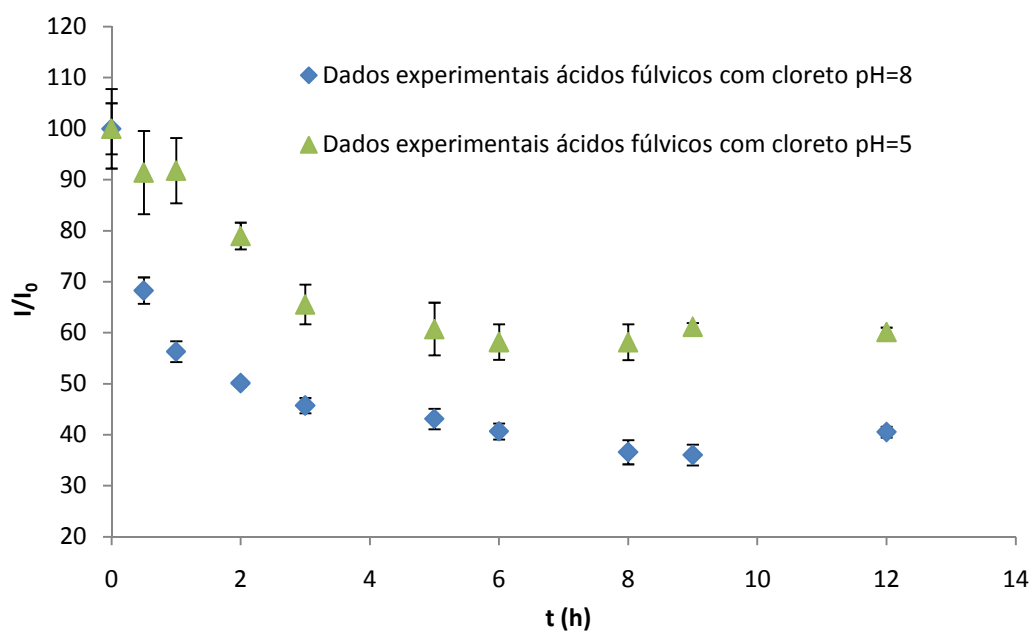


Figura 4.35– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem.

Como se pode observar nas figuras 4.34 e 4.35, respectivamente, ocorreu uma diminuição da intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e da banda $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm ao longo do tempo de irradiação, sendo mais acentuada a diminuição para as soluções de ácidos fúlvicos na presença de cloreto a pH=8 do que a pH=5. Para ambas as bandas, tanto a pH=8 como a pH=5, a diminuição da intensidade é mais acentuada nas primeiras horas de irradiação.

4.4.2 – Efeito do pH na presença de nitrato

4.4.2.1 – Variação do pH de ácidos fúlvicos associada à irradiação na presença de nitrato

Neste estudo, os valores de pH das soluções de ácidos fúlvicos na presença de nitratos ajustadas a pH=8 foram medidos antes e depois da irradiação. Os valores obtidos são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 4. 10 - Valores de pH das soluções com nitrato irradiadas ao longo do tempo.

Tempo da experiência (h)	pH inicial	pH final	Δ pH
Solução controle	7.80	5.98	1.82
t0,5	7.80	5.81	1.99
t1	7.80	5.65	2.15
t2	7.80	5.51	2.29
t3	7.80	5.93	1.87
t5	7.80	5.75	2.05
t6	7.80	5.47	2.33
t8	7.80	5.32	2.48
t9	7.80	5.29	2.51
t12	7.80	5.22	2.58

Da tabela 4.10 pode-se confirmar, mais uma vez, a diminuição de pH provocada pela irradiação das soluções.

4.4.2.2- Espectroscopia de UV-Vis

A figura 4.36 apresenta os espectros de UV-Vis das soluções de ácidos fúlvicos com nitrato com pH inicial ajustado pH=8 após diferentes tempos de irradiação.

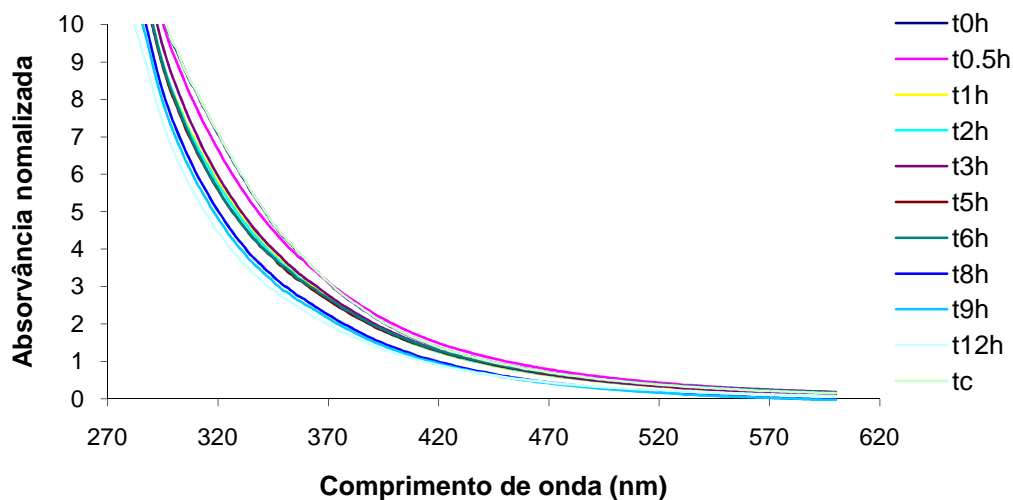


Figura 4.36 – Espectros de UV-Vis (270-600nm) das soluções de ácidos fúlvicos com nitrato com ajuste de pH iniciais e das mesmas soluções após irradiação.

Os espectros de UV-Vis obtidos para as soluções de ácidos fúlvicos com nitrato a pH=8 são semelhantes aos que se obtiveram até agora, com uma diminuição progressiva da absorvância para maiores comprimentos de onda. Após irradiação pode-se observar uma diminuição da absorvância, a todos os comprimentos de onda. Esta diminuição é progressiva com o tempo de irradiação e não foi observada nas soluções controle.

Como um dos objectivos deste trabalho consiste em acompanhar as alterações estruturais ocorridas na matéria orgânica dos efluentes em estudo durante a fotodegradação, efectuou-se o cálculo da razão E_2/E_3 .

Na figura 4.37 estão representados os valores da razão E_2/E_3 dos espectros UV-Vis das soluções de ácidos fúlvicos com nitrato, com valores iniciais a pH=5 e a pH=8, em função do tempo de irradiação.

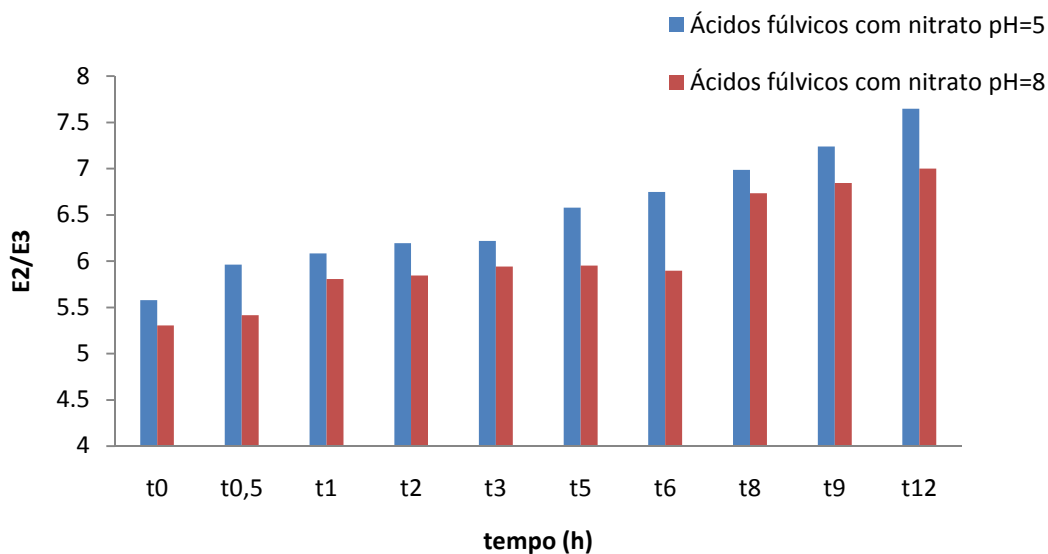


Figura 4.37 – Razão E_2/E_3 para as soluções de ácidos fúlvicos com nitrato a pH=5 e a pH=8 antes e após a irradiação solar.

Como se pode constatar pela figura a razão E_2/E_3 das soluções de ácidos fúlvicos com nitrato vai aumentando ao longo do tempo irradiação, tanto a pH=5 como a pH=8, o que indica como já se tem referido, que aromaticidade e o tamanho molecular dos compostos da matéria orgânica dissolvida do efluente em estudo diminui ao longo do tempo.

Quer nas soluções iniciais, antes da irradiação, quer ao longo do tempo de irradiação o valor da razão E_2/E_3 é um pouco menor a pH=8 do que a pH=5. Tal diferença é provavelmente atribuída a variações no grau de ionização dos grupos funcionais das moléculas dos ácidos fúlvicos, o que altera a distribuição electrónica nas moléculas e consequentemente, os seus espectros de UV-Vis.

4.4.2.3 – Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Os espectros síncronos de fluorescência molecular dos ácidos fúlvicos na presença de nitrato a pH=8, antes e após irradiação estão representados na figura 4.38.

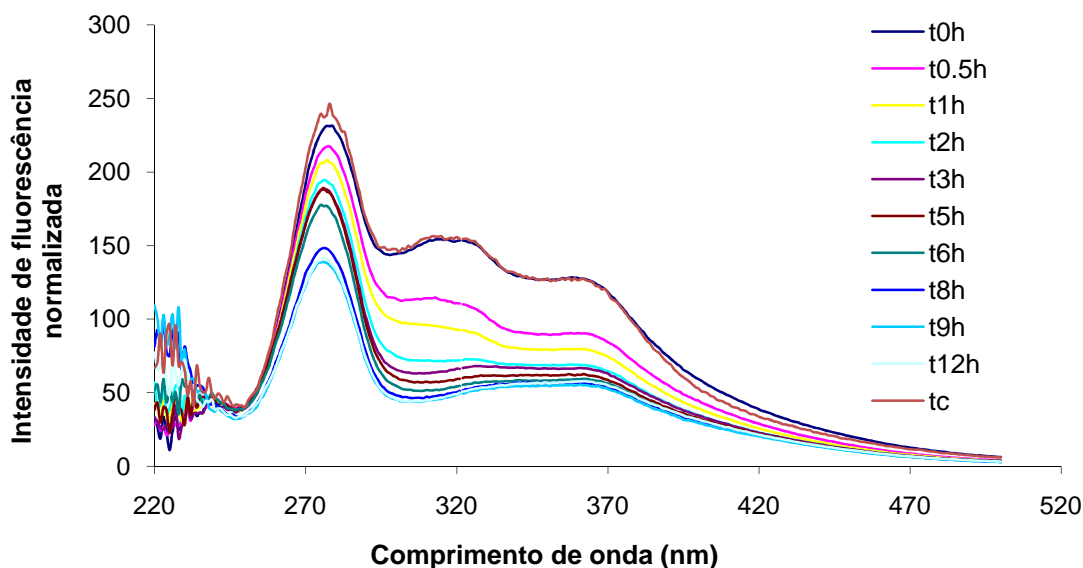


Figura 4.38 – Espectros de fluorescência molecular das soluções de ácidos fúlvicos com nitrato com ajuste de pH=8 das soluções iniciais e após a irradiação (espectros normalizados em relação a concentração inicial das soluções)

Uma primeira análise da figura 4.38 evidencia que o espectro da solução de ácidos fúlvicos na presença de nitrato a pH=8 apresenta antes da irradiação, as 3 bandas bem definidas observadas até agora para todas as soluções de ácidos fúlvicos antes de ser irradiadas: $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, a $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e a $\lambda_{\text{excitação}}=360$. Por outro lado, verifica-se a diminuição de intensidade de fluorescência ao longo do tempo de irradiação em relação as soluções iniciais. Esta diminuição não é observável nas soluções controle. Até após 1 h de irradiação, verifica-se a presença das 3 bandas acima mencionadas, mas, para tempos de irradiação superiores verifica-se que as bandas a $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e a $\lambda_{\text{excitação}}=360$ tendem a desaparecer, dando lugar a uma banda única na gama 320-370 nm. Este tipo de variação causada pela irradiação é idêntico ao anteriormente observado nas soluções de ácidos fúlvicos na presença e ausência de nitrato, com pH inicial igual a 5.

Comparando as figuras 4.39 e 4.25 em que se analisa o efeito do pH na evolução da razão I_{280}/I_{340} ao longo do tempo de irradiação, na ausência (figura 4.25) e na presença do ião nitrato (figura 4.39), verifica-se que o efeito do pH é idêntico na ausência e na presença do nitrato. Assim para soluções com pH inicial ajustado a 8, confirma-se a ausência de efeito do nitrato na fotodegradação, observada anteriormente para soluções com pH inicial ajustado aproximadamente a 5.

Relativamente às soluções de ácidos fúlvicos com nitratos sem ajuste de pH (figura 4.3), pode ser observado que a intensidade de fluorescência das soluções em questão diminuiu muito com a irradiação quando o pH é previamente ajustado a pH=8.

A partir dos espectros na figura 4.38, realizou-se o cálculo da razão I_{280}/I_{340} . Os resultados encontram-se representados em seguida.

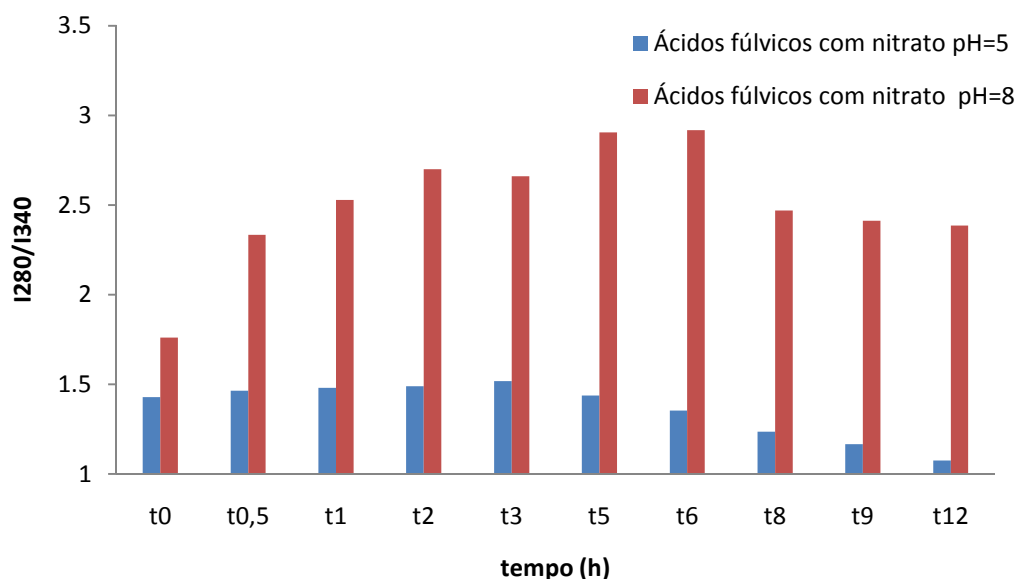


Figura 4.39— I_{280}/I_{340} nas soluções de ácidos fúlvicos com nitrato a pH=5 e a pH=8, antes e após irradiação.

Quanto ao efeito do pH inicial na variação da razão I_{280}/I_{340} apresentado na figura 4.39, verifica-se que este é semelhante ao observado na figura 4.24, para soluções sem nitrato, confirmando-se a ausência do efeito do nitrato na fotodegradação.

Os resultados obtidos para o efeito do pH na presença do nitrato confirmam os resultados obtidos na ausência de nitrato. Assim quando o pH inicial é elevado (pH=8 comparativamente a pH=5), a irradiação parece afectar de maneira mais atenuada as estruturas responsáveis pela fluorescência a 340 nm do que as estruturas derivadas das leninhas (banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm).

4.4.2.4 – Estudo cinético

Na figura que se segue encontram-se representados os resultados experimentais correspondentes a intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm das soluções de ácidos fúlvicos com nitrato a pH=8 e a pH=5 ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes correspondentes ao modelo cinético de segunda ordem.

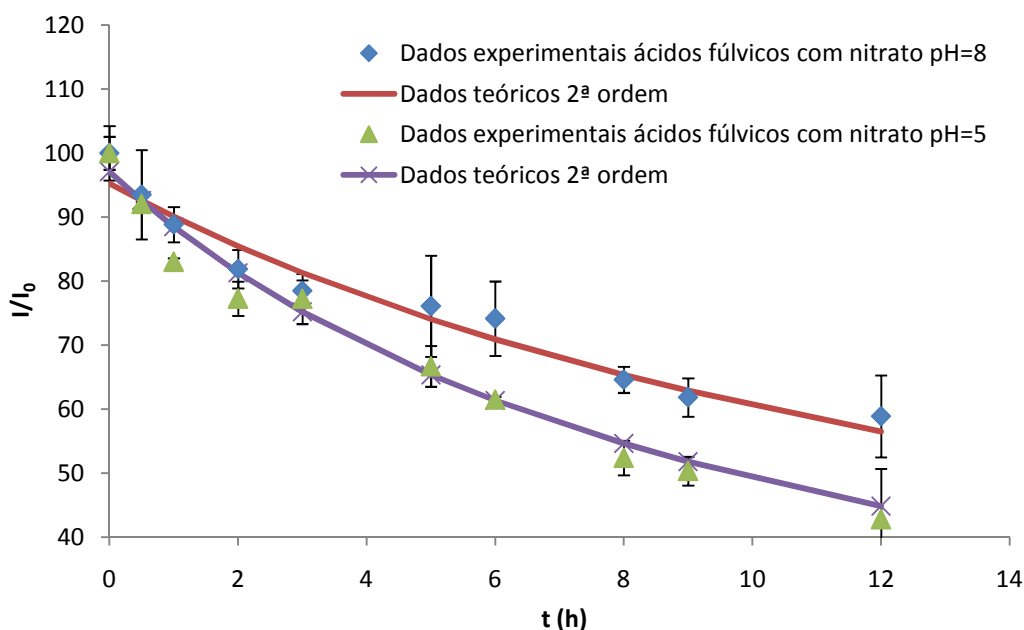


Figura 4.40– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo.

O primeiro aspecto a salientar, referente à figura 4.40, é o facto de que a banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm das soluções de ácidos fúlvicos com nitrato a pH=5 apresenta uma degradação mais acentuada do que a pH=8, o que também se verificou no caso das soluções de ácidos fúlvicos na ausência de nitrato.

Relativamente aos ajustes cinéticos observa-se que o modelo de segunda ordem consegue uma boa previsão da diminuição da intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm associada à irradiação das soluções dos ácidos fúlvicos em estudo na presença de nitrato.

A constante de velocidade da reacção é $6.0 \times 10^{-4} \text{ (h}^{-1}\text{)}$ para pH=8 e $1.0 \times 10^{-3} \text{ (h}^{-1}\text{)}$ para pH=5, confirmando uma degradação mais rápida das estruturas derivadas de lenhinas quando o pH inicial é inferior.

Tabela 4. 11 -- Valores dos declives do ajuste do modelo cinético de segunda ordem ($K_2 \cdot I_0$) e os coeficientes de correlação (R) dos ajustes cinéticos das soluções de ácidos fúlvicos na presença de nitrato a pH=8.

Banda 280 nm	
pH=5 (NO_3^-)	pH=8 (NO_3^-)
$K_2 \times I_0 (\text{h}^{-1})$	$K_2 \times I_0 (\text{h}^{-1})$
(R)	(R)
1.0×10^{-3}	6.0×10^{-4}
(0.991)	(0.980)

Os resultados obtidos na tabela 4.11 comprovam os bons ajustes que se obtiveram no estudo da banda $\lambda_{\text{excitação}}=280 \text{ nm}$ (R) para as soluções de ácidos fúlvicos com nitratos a pH=5 e pH=8. Como se pode verificar a banda $\lambda_{\text{excitação}}=280 \text{ nm}$, decresce mais rapidamente sem ajuste de pH, como se verificou na figura anterior.

Nas figuras a seguir, encontram-se representadas as intensidades da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=320 \text{ nm}$ e da banda a $\lambda_{\text{excitação}}=320 \text{ nm}$, respectivamente, ao longo do tempo de irradiação das soluções de ácidos fúlvicos na presença de nitrato a pH=8 e a pH=5.

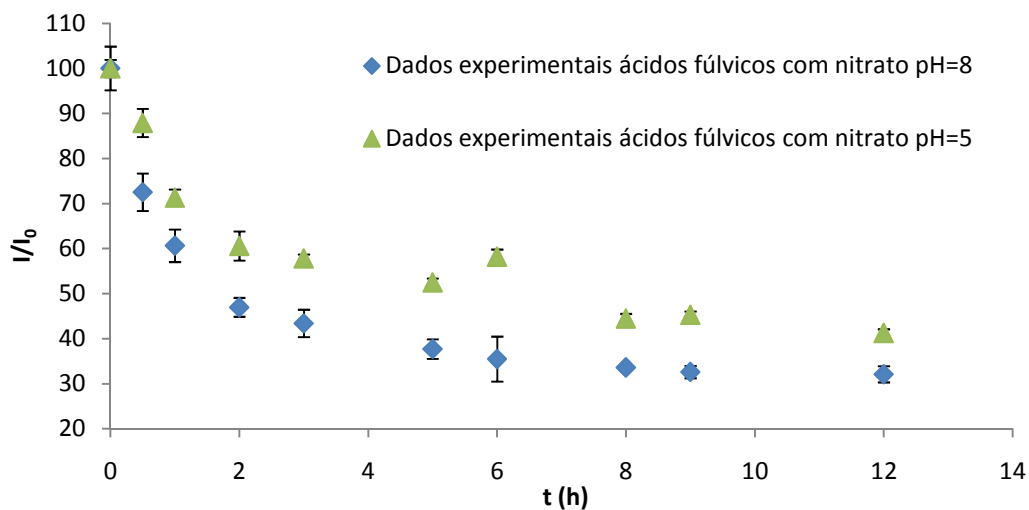


Figura 4.41– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=320 \text{ nm}$ ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo.

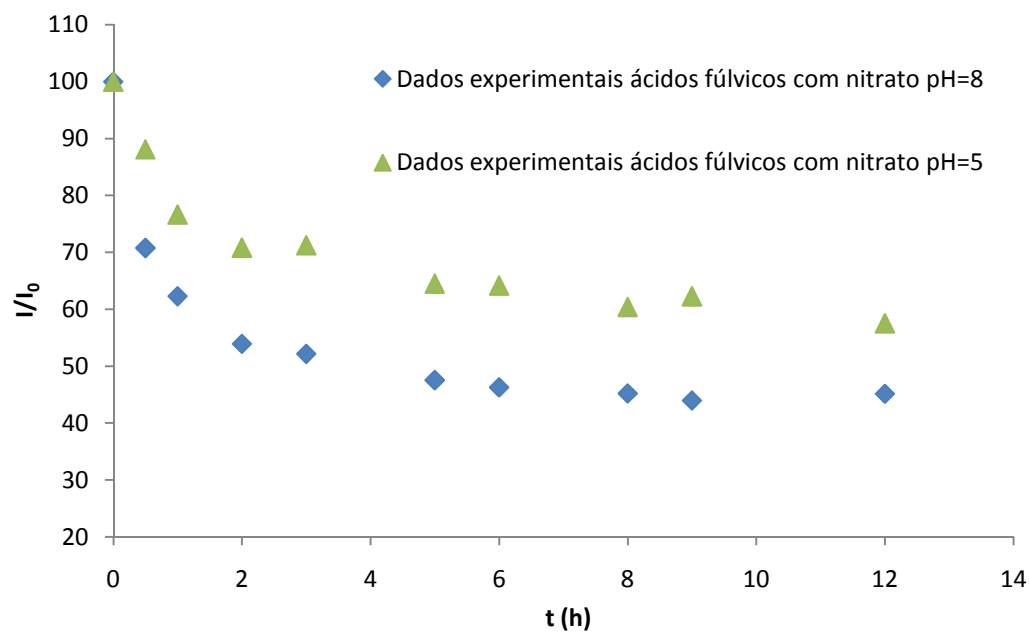


Figura 4.42– Intensidade da banda $\lambda_{\text{excitação}}=360 \text{ nm}$ ao longo do tempo de irradiação junto com os ajustes cinéticos de segunda ordem ao longo do tempo.

Como se pode observar nas figuras 4.41 e 4.42, ocorre uma diminuição de intensidade da banda considerada em cada caso, tanto nas soluções de ácidos fúlvicos na presença de nitrato a pH=8 como naquelas a pH=5. No entanto, ao contrário do que se observou para a banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280 \text{ nm}$, verifica-se que as bandas a $\lambda_{\text{excitação}}=320 \text{ nm}$ e a $\lambda_{\text{excitação}}=360 \text{ nm}$ sofrem

uma degradação mais acentuada a pH=8 do que a pH=5, o que confirma os resultados obtidos na ausência de nitratos. De facto, o efeito do pH inicial das soluções na fotodegradação é idêntico na ausência e presença de nitrato.

4.5. Referências

- Archibald, F. e Roy-Arcand, L. (1994). Photodegradation of high molecular weight Kraft Bleachery effluent organochlorine and color. *Water Research*. 29: 661-669.
- Anesio, A. M. e Granéli, W. (2003). Increased photoreactivity of DOC by acidification: Implications for the carbon cycle in humic lakes. *Limnol. Oceanogr.* 48, 735-744.
- Anesio, A. M. e Granéli, W. (2004). Photochemical mineralization of dissolved organic carbon in lakes of differing pH and humic content. *Arch. Hydrobiol.* 160, 105-116.
- Archibald, F. e Roy-Arcand, L e Méthot M. (1996). Time, sunlight, and the fate of biotreated kraft mill organochlorines (aox) in nature. *Wat. Res.* 31, 85-94.
- Baycan N., Thomanetz E. e Sengul F. (2007). Effect of chloride concentration on the oxidation of EDTA in UV-FSR oxidative system. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 189: 349–354.
- Bertilsson, S. e Tranvik, L.J. (2000). Photochemical transformation of dissolved organic matter in lakes. *Limnol. Oceanogr.* 45, 753-762.
- Breier A. R., Steppe M. e Schapoval E. E. S. (2006). Photodegradation Kinetics of Fexofenadine Hydrochloride Using a LC Method. *Chromatographia*. 64: 725–729.
- Brinkman, T., Sartorius, D. and Frimmel, F. H. (2003). Photobleaching of humic rich dissolved organic matter. *Aquat. Sci.* 65, 415-424.
- Carvalho, S. (2005). Propriedades da matéria orgânica macromolecular proveniente de efluentes de fábrica de pasta de papel. Tese de Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro
- Carvalho, S. I. M Otero., M., Duarte A. C. e Santos E. B.H. (2008a). Spectroscopic changes on fulvic acids from a kraft pulp mill effluent caused by sun irradiation. *Chemosphere* 73, 1845–1852.
- Carvalho, S. I. M Otero., M., Duarte A. C. e Santos E. B.H. (2008b). Effects of solar radiation on the fluorescence properties and molecular weight of fulvic acids from pulp mill effluents. *Chemosphere* 71, 1539–1546.

-
- Chen W., Westerhoff P., Leenheer J. A. e Booksh K. (2003). Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5701-5710.
 - Chin, Y., Aiken, G. e O'Loughlin (1994). Molecular weight, polydispersity, and spectroscopy properties of aquatic humic substance. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1853-1858.
 - Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51, 325-346.
 - Coiffard C.A.C., Coiffard L.J.M. e De Roeck-Holtzhauer Y.M.R.(1999). Photodegradation kinetics of acesulfame-K solutions under UV light: effect of pH. *Z Lebensm Unters Forsch* 208: 6–9.
 - Dalzell B.J., Minor E.C. e Mopper K.M. (2009). Photodegradation of estuarine dissolved organic matter: a multi-method assessment of DOM transformation. *Organic Geochemistry* 40, 243–257.
 - De Hann, H. (1993). Solar UV-light penetration and photodegradation of humic substances in peaty lake water. *Limnol. Oceanogr.* 38, 1072-1076.
 - Duarte, R.M.B.O., Santos, E.B.H.e Duarte, A.C., (2003). Spectroscopic characteristics of ultrafiltration fractions of fulvic and humic acids isolated from an eucalyptus bleached Kraft pulp mill effluent. *Wat. Res.* 37, 4073-4080.
 - Duarte, R. (2001). Fraccionamento de substâncias húmicas provenientes de efluentes de fabrico de pasta Kraft lançado em águas costeiras. Tese de Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.
 - Espinoza L.A.T., Neamtu M. e Frimmel F. H. (2007). The effect of nitrate, Fe(III) and bicarbonate on the degradation of bisphenol a by simulated solar UV-irradiation. *Water Research* 41, 4479-4487.
 - Gao, H. e Zeep, R. G. (1998). Factors influencing photoreactions of dissolved organic matter in a coastal of the Southeastern United States. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2940-2946.
 - Gennings, C., Molot, L. A. e Dillon, P.J. (2001). Enhanced photochemical loss of organic carbon in acid waters. *Biogeochemistry* 52, 339-354.
 - Kalbitz, K., Geyer, W. Geyer, S. (1999) Spectroscopic properties of dissolved humic substances - a reflection of land use history in a fen area. *Biogeochemistry*, 47:2, 219-238.

-
- Kieber, R. J., Zhou, X. e Mopper, K. (1990). Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: Fate of riverine carbon in the sea. *Limnol. Oceanogr.* 35, 1503-1515.
 - Matthews, B.J.H., Jones, A.C., Theodorou, N.K., Tudhope, A.W., (1996). Excitation – emission-matrix fluorescence spectroscopy applied to humic bands in coral reefs. *Mar. Chem.* 55, 317– 332.
 - Mayer, L.M., Schick, L.L., Loder III, T.C. (1999). Dissolved fluorescence in two Maine estuaries. *Mar. Chem.* 64, 171–179.
 - Mopper, K., Schultz, C.A., (1993). Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. *Mar. Chem.* 41, 229–238.
 - Moran, M. A. e Zeep, R. G. (1997). Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 42, 1307-1326.
 - Neamțu, M. e Frimmel F. H. (2006). Photodegradation of endocrine disrupting chemical
nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. *Science of the Total Environment*. 369: 295–306.
 - Osturn, C. L., Morris, D. P., Thom, K.A. e Moeller, R. E. (2001). Chemical and optical changes in freshwater dissolved organic matter exposed to solar radiation. *Biogeochemistry* 54, 251-278.
 - Peuravuori, J. & Pihlaja, K. (1997). Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Anal. Chim. Acta* 137, 133-149.
 - Rosal R., Rodríguez A., Perdigón-Melón J. A., Petre A., García-Calvo E., Gómez M. J., Agüera A. e Fernández-Alba A. R. (2009). Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation. *Chemosphere* 74: 825–831.
 - Sakkas V.A, Shibata K., Yamaguchib Y., Sugawasa S. e Albanis T.(2007). Aqueous phototransformation of zinc pyriothione degradation kinetics and byproduct identification by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry. *Journal of Chromatography* 1144: 175–182.
 - Santos, E. B. H. and Duarte, R. (1998). The influence of pulp and paper mill effluents on the composition of the humic fraction of aquatic organic matter. *Wat. Res.*32: 597-608.

-
- Santos, E.B.H., Duarte, R.M.B.O., Filipe, O.S. e Duarte, A.C. (2000). Structural characterisation of the coloured organic from na eucalyptus bleached Kraft pulp mill effluent. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 78(3-4), 333-342.
 - Sarr D., Coly A., Douabale S. E., Tine A., Traore S. e Diallo N. (2003). Photodegradation kinetics of some indolecarboxylic acids and their regulation effects on plant growth (groundnut and haricot bean). *Talanta* 60: 571-579.
 - Seiss M., Gahr A., e Niessner R. (2001). Improved AOX degradation in uv oxidative waste water treatment by dialysis with nanofiltration membrane. *Wat. Res.* Vol. 13: 3242–3248.
 - Senesi, N., Miano, T.M., Provenzano, M.R. e Brunetti, G., 1989. Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S: reference and standard fulvic and humic acids of various origins. *Sci. Total Environ.* 81, 143- 156
 - Swietlik, J. e Sikorska E. (2004). Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone. *Water Research* 38, 3791–3799.
 - Wu F.C., Mills R.B., Cai Y.R., Evans R.D., e Dillon P.J. (2005). Photodegradation-induced changes in dissolved organic matter in acidic waters. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 62: 1019–1027.
 - Zhang Y., Zhoua J.L.e Ning B. (2007). Photodegradation of estrone and 17b-estradiol in water. *Water Research.* 41: 19– 26.

CONCLUSÕES GERAIS

Este trabalho teve como objectivo estudar o efeito de luz solar simulada na fotodegradação dos ácidos fúlvicos provenientes de uma fábrica de pasta de papel Kraft e estudar a influência de iões cloreto e nitrato.

Este estudo permitiu concluir que a irradiação provocou alterações nas estruturas moleculares dos ácidos fúlvicos e ácidos fúlvicos com os respectivos iões, provocando uma diminuição de absorvância e de intensidade de fluorescência ao longo dos variáveis tempos de irradiação.

A exposição das soluções à luz solar artificial, provoca uma diminuição do pH das soluções de ácidos fúlvicos quer na ausência quer na presença de iões cloreto ou nitrato, a qual pode ser devida à formação de produtos ácidos de baixo peso molecular.

A diminuição ocorrida na intensidade de fluorescência molecular foi mais acentuada, nas soluções de ácidos fúlvicos na presença de cloretos aos comprimentos de onda característicos nomeadamente $\lambda_{\text{excitação}}=320$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}=360$ nm enquanto que a diminuição da intensidade $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm ocorreu mais lentamente na presença de cloreto. Estes resultados são relativamente particularmente relevantes uma vez que actualmente estes efluentes são descarregados em condições salinas, e os resultados apontam para uma menor degradação de estruturas típicas de lenhinas associadas a descarga do efluente na presença do ião cloreto.

O ião nitrato com as concentrações utilizadas neste trabalho não interfere na fotodegradação dos ácidos fúlvicos da fábrica de pasta de papel

No estudo do efeito do pH inicial, verificou-se que para valores de pH mais baixos ocorre um aumento da fotodegradação da matéria orgânica dissolvida. Em relação a este estudo observando-se um decréscimo mais acentuado da intensidade de fluorescência a todos os comprimentos de onda. Além disso os resultados sugerem a possibilidade de formação de compostos organoclorados durante a fotodegradação na presença do cloreto.

Os estudos cinéticos efectuados permitem concluir que o modelo de segunda ordem proposto neste trabalho permite obter ajustes razoáveis aos resultados experimentais referentes a banda $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm, permitindo assim o cálculo das constantes cinéticas.

As alterações observadas no comportamento da matéria orgânica dos efluentes da fábrica de pasta de papel são semelhantes às alterações que têm sido referidas no comportamento da matéria orgânica de águas naturais quando expostas a radiação solar.

Nas condições típicas da água do mar as estruturas típicas de lenhina com origem no efluente da fábrica de celulose resistem mais à fotodegradação do que nas condições típicas da água doce.

Para um trabalho futuro aconselha-se a fazer estudos de degradação de ácidos fúlvicos com alterações da sua concentração, uma vez que neste trabalho a concentração da DOM foi sempre a mesma.